

NEUARTIGE TENSIDE
REDOXTENSIDE

Norbert Schall

*Diss
München
1983*

NEUARTIGE TENSIDE
REDOXTENSIDE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Norbert Schall
aus
München

München 1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Hans-Peter Boehm
- Tag der mündlichen Prüfung: 25.5.1984

Ich habe mich immer sehr für die Kunst und
Musik interessiert und habe schon viele
Instrumente gespielt wie Klavier, Gitarre, Orgel
und Harmonika.

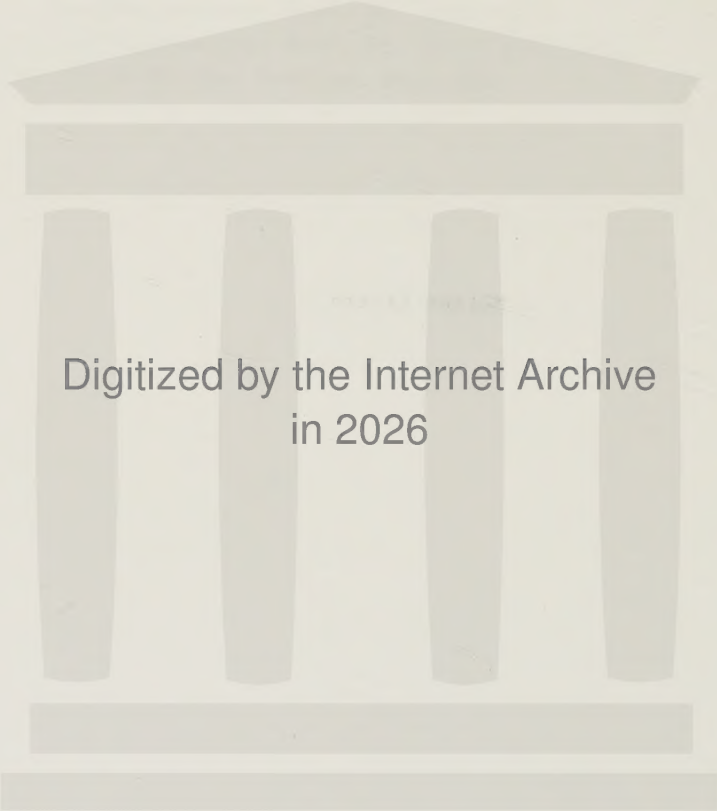
Ich habe auch schon in vielen
Musikvereinen gespielt und habe schon
vielen Konzerten beigewohnt. Ich habe
auch schon einige Musikstücke komponiert
und bin sehr stolz darauf.

Meinen Eltern

Ich habe ja schon viele tolle Sachen gemacht,
aber ich bin immer noch ein Kind und habe
noch viel zu lernen. Ich bin immer noch
sehr neugierig und möchte noch viel mehr
erfahren und lernen.

Ich bin sehr dankbar für meine Eltern, die
mich immer unterstützen und mir alles
erleichtern.

Ich bin immer noch ein Kind und habe
noch viel zu lernen. Ich bin immer noch
sehr neugierig und möchte noch viel mehr
erfahren und lernen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554007_0014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis März 1984 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. A. Weiß durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer schulde ich für die zahlreichen wertvollen Anregungen, die stete Bereitschaft zur Diskussion und seine freundliche Unterstützung aufrichtigen Dank.

Mein Dank gilt auch Herrn cand. chem. R. Nettelbeck, Frl. cand. chem. E. Frank und Herrn cand. chem. H. Renoth, die im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums am experimentellen Teil dieser Arbeit beteiligt waren.

Herrn Dipl. chem. Stratis Souroulides danke ich an dieser Stelle für die zahlreichen Diskussionen und die angenehme Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Frl. Renate Viehbeck für ihre engagierte Mitarbeit bei der Optimierung der Synthesen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A) Inhaltsübersicht	1
B) Einleitung und Problemstellung	7
C) Auswahl geeigneter Stoffsysteme für die Herstellung von Redoxsensiden	14
D) Die durchgeführten Synthesen	19
1. Ausgehend von Resorcin	
1.1. 2,4-Dihydroxy-phenyl-alkylketone	19
1.2. n-Alkylresorcine	24
1.3. 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	28
2.0.0. Allgemeines zur Substitution an 1,4-Benzochinonen mit Thioglycerin	32
2.1.0. Allgemeines zur Reaktion von 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon mit Thioglycerin	34
2.2.1. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	40
2.3.1. Bis-3,6-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	44
2.4.0. Schlußfolgerungen zur Synthese von Redoxsensiden ausgehend von Resorcin	45
3. Synthese von Redoxsensiden ausgehend von Hydrochinon	46
3.1. Allgemeines zur Darstellung von (3,6-Dihydroxy-phenyl)-alkyl-ketonen	48
3.2. n-Alkyl-hydrochinon	51
3.3. 2-n-Alkyl-1,4-benzochinon	55
3.4. 2-n-Alkyl-5-(1,2-Dihydroxypropanyl-3-thio)-1,4-benzochinon	61
3.5. 2-n-Dodecyl-2-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-hydrochinon	66
3.6. 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-hydrochinon	69
3.7. 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-1,4-benzochinon	74
3.8. 2-n-Dodecyl-tris-3,5,6-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-hydrochinon	78

	Seite
4.0. Synthese von Redoxsensitoren ausgehend von 2-Methyl-1,4-hydroxy-benzol	81
4.1. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-alkyl-keton	82
4.2. 5-n-Alkyl-2-methyl-hydrochinon	86
4.3. 5-n-Alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon	90
4.4. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl-2-methyl-hydrochinon	94
4.5. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon	98
5.0. 2,5,8-Trioxa-decan-8-thio-5-n-decyl-2-methyl-1,4-benzochinon (Allgemeines)	103
5.1. 10-Chlor-2,5,8-trioxa-decan	104
5.2. 10-Mercapto-2,5,8-trioxa-decan	105
5.3. (2,5,8-trioxa-decan-10-thio)-5-n-decyl-2-methyl-1,4-benzochinon	107
6.0. Allgemeines zur Umsetzung von Ethylenoxid mit Verbindungen mit beweglichem H-Atom	110
6.1. Beschreibung und Bedienung des Ethoxylierungs-autoklaven	113
6.3. Ethoxylierung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	116
6.3. Diskussion der Ethoxylierung	120
7.0. Umsetzung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon mit Epichlorhydrin	122
7.1. Alkalisch katalysierte Umsetzungen	125
7.2. Säurekatalysierte Umsetzungen	125
7.3. Diskussion der Umsetzungen mit Epichlorhydrin	126
8.0. Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen hinsichtlich ihrer Tenseideigenschaften	127
8.1.0. Allgemeines zum HLB-Konzept	127
8.1.1. Meßmethoden	130
8.1.2. Experimentelle Ergebnisse	132

	Seite
9.1. Die Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)	139
9.2.1. Meßmethoden für die cmc	
9.2.2. Experimentelle Ergebnisse	143
9.2.3. Bewertung der Ergebnisse	150
10.0. Röntgenographische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen	153
10.1. (2,4-Dihydroxy-phenyl)-alkyl-keton	155
10.2. n-Alkylresorcin	158
10.3. 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	162
10.4. Chinhydron aus 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon und 1,4,5-Trihydroxy-2-n-alkyl-benzol	164
10.5. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-alkyl-keton	166
10.6. n-Alkyl-hydrochinon	168
10.7. 5-n-Alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon	169
10.8. Röntgenographische Untersuchung weiterer Verbindungen	171
10.9. Diskussion der Ergebnisse	172
E) Experimenteller Teil	174
1. Ausgehend von Resorcin	
1.1. 2,4-Dihydroxy-phenyl-n-alkyl-ketone	174
1.2. n-Alkylresorcine	175
1.3. 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	176
2.1.1. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-dodecyl-1,4,5-trihydroxy-benzol	177
2.1.2. (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-tetradecyl-1,4,5-trihydroxy-benzol	179
2.1.3. (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-octyl-1,4,5-trihydroxy-benzol	180
2.1.4. (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-decyl-1,4,5-trihydroxy-benzol	181
2.2.1. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	181
2.2.1.1. Herstellung des Silberoxids	182
2.2.2. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	183

2.3.1. Bis-3,6-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio-)2-n-tetra- decyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	184
3. Ausgehend von Hydrochinon	
3.1. (3,6-Dihydroxy-phenyl)-alkyl-ke-ton	186
3.2. n-Alkylhydrochinon	188
3.3. Oxidationsmethoden zur Synthese von 2-n-Alkyl- 1,4-benzochinon	
3.3.1. Oxidation mit NO_2	190
3.3.2. Oxidation mit HNO_3 (conc.)	191
3.3.3. Oxidation mit Ag_2O	193
3.3.4. Oxidation mit Natriumdichromat	193
3.3.5. Oxidation mit $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$	194
3.4. 2-n-Alkyl-5-(1,2-Dihydroxypropanyl-3-thio)-1,4- benzochinon	195
3.5. 5-n-Dodecyl-2-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)- hydrochinon	196
3.6. 2-n-Alkyl-bis3,5-(1,2-Dihydroxypropanyl-3-thio)- -hydrochinon	197
3.7. 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-dihydroxy-propyl-3-thio)- -1,4-benzochinon	198
3.8. 5-n-Dodecyl-2,3,6-tris-(1,2-dihydroxypropanyl- 3-thio)-hydrochinon	200
4. Ausgehend von Toluhydrochinon	
4.1. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-alkyl-ke-ton	201
4.2.1. 5-n-Dodecyl-2-methyl-hydrochinon	204
4.2.2. 5-n-Decyl-2-methyl-hydrochinon	206
4.2.3. 5-n-Octyl-2-methyl-hydrochinon	207
4.2.4. 5-n-Tetradecyl-2-methyl-hydrochinon	208
4.3. 5-n-Alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon	209
4.4. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl- 2-methyl-hydrochinon	209
4.5. (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl-2-methyl- 1,4-benzochinon	211

	Seite
5.1. 10-Chlor-2,5,8-trioxa-decan	213
5.2. 10-Mercapto-2,5,8-trioxa-decan	214
5.3. (2,5,8-Trioxa-decan-10-thio-)-5-n-decyl-2-methyl- 1,4-benzochinon	215
6. Ethoxylierung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,5-benzo- chinon	216
7.1. Alkalisch katalysierte Umsetzungen von Epichlor- hydrin mit 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	218
7.1.1. Mit NaOH als Katalysator	218
7.1.2. Mit Triethylamin als Katalysator	219
7.1.3. Mit Pyridin als Katalysator	221
7.2. Säurekatalysierte Umsetzung von Epichlorhydrin mit 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon	223
F) Literaturverzeichnis	224

A) Inhaltsübersicht

Tenside haben in der chemischen Praxis, z. B. in Waschmitteln, bei der Flotation und als Stabilisatoren für Emulsionen und Dispersionen großtechnische Bedeutung erlangt.

Der Tensidbegriff selbst ist bisher jedoch noch relativ eng gefaßt:

Ein Tensid besteht aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülanteil. Der hydrophobe Molekülteil ist durch eine n-Alkylkette, deren Kettenlänge in der Regel aus acht bis 18 Kohlenstoffen besteht, repräsentiert. In modernen Tensiden werden häufig auch Polypropylen glykolkettenreste eingesetzt.

Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal für die unterschiedlichen Tenside ist im hydrophilen Teil des Moleküls zu finden. Man unterteilt in drei Gruppen:

1. Nichtionische Tenside

Der Hydrophilteil besteht aus elektrisch neutralen, aber polaren und zur Wasserlöslichkeit beitragenden Substituenten. Am häufigsten findet man Ethylenoxidaddukte, Hydroxyalkyl-fettsäure-amide (z. B. $R-CO-N(CH_2-CH_2-OH)_2$), aber auch Aminoxide, Sulfoxide, Phosphinoxide, sowie Tenside auf Mono- und Polysaccharidbasis.

2. Ionische Tenside

- a) Anionische Tenside: Der Hydrophilteil des Moleküls ist ein Salz, dessen negativer Ladungsanteil sich am Tensidmolekül befindet. Dieses Salz ist dissoziationsfähig, wobei die entstehende negative Ladung am Tensid seine hydrophilen Eigenschaften bestimmt.
- b) Kationische Tenside: Der Hydrophilteil des Tensids ist ein Salz, dessen positiver Ladungsanteil sich am Tensidmolekül befindet.

Einen Spezialfall stellen betainische Tenside dar, bei denen sich die Tensidcharakteristik mit dem pH ändert.

Die bisherige Definition fordert demnach lediglich das gleichzeitige Vorhandensein eines hydrophilen und eines hydrophoben Molekülteils. Dementsprechend sind alle Tenside gleichzeitig auch Amphiphile.

Diese Definition und die bisherige Verwendung erscheint bei gründlicher Überlegung sehr eng. Man kann sich vorstellen, daß der hydrophile Molekülanteil, außer der Tatsache, daß er mit einem hydrophoben Molekülanteil Amphiphilcharakter verleiht, auch zusätzliche chemische Funktionen übernehmen könnte. Als solche chemische Funktionen kann man postulieren:

- a) Komplexbildungseigenschaften
- b) Katalytische Eigenschaften
- c) Redoxeigenschaften

Die Komplexbildungseigenschaften könnte man in einer Verallgemeinerung als Erweiterung des Kationen- und Anionentensidbegriffs ansehen, weil nach Pearson und Schwarzenbach alle Kationen Lewis-Säuren, und alle Anionen Lewis-Basen sind, und damit jede echte Komplexbildungsreaktion zur Säure/Base-Reaktion wird.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Begriff der Redox-tenside. Da dieser Begriff zu Beginn der Arbeit in der Literatur noch nie erwähnt wurde, behandelt die Arbeit von der Grundidee her wissenschaftliches Neuland ohne vorbekannte Fakten. Auf Grund dieser Neuheit erscheint es fast zwangsläufig, daß in der vorliegenden Arbeit keine erschöpfende Lösung von der Synthese über die Charakterisierung der Grenzflächeneigenschaften zur praktischen Anwendung hin gegeben werden kann.

Die Arbeit beschränkt sich in einem größeren Teil auf die Synthese geeigneter Verbindungen und in einem kleineren Teil auf die Charakterisierung der Tensideigenschaften der dargestellten Verbindungen.

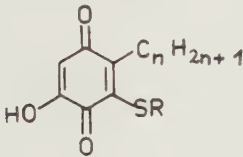
Aus dem Begriff Redox-tensid geht bereits hervor, daß das zu synthetisierende Molekül mindestens drei Komponenten enthalten muß:

- a) Ein Molekülteil, der reversibel oxidierbar und reduzierbar sein muß, wobei die eine Form hydrophiler als die andere sein sollte. In diesem Sinne eignet sich das System Chinon/Hydrochinon, weil das Hydrochinon mit seinen beiden OH-Gruppen mehr zur Hydrophilie beiträgt als das Chinon.

- b) An diesen Redox teil muß ein hydrophober Rest angegliedert werden. Es kann sich dabei um eine oder zwei Alkylketten handeln.
- c) Das Molekül wird zum Tensid, wenn an den noch unsubstituierten Stellen des Chinonrings durch nucleophile Substitution zur Hydrophilie beitragende Substituenten angebracht werden können. Als geeignete Nukleophile haben sich 1,2-Dihydroxy-3-thiol-propan (Thioglycerin) und $\text{HS}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{CH}_3$ erwiesen.

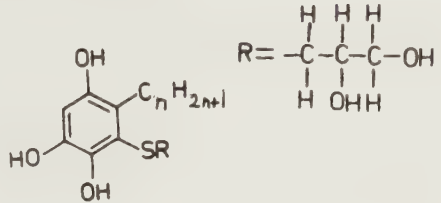
1) Folgende Redox tenside wurden dargestellt:

a) Ausgehend von Resorcin:



$n = 12, 14$

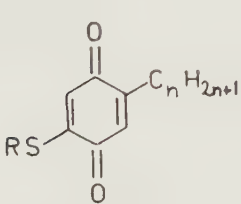
Synthese über 5 Stufen



$n = 12, 14$

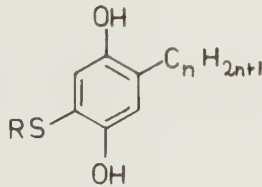
4 Stufen

b) Ausgehend von Hydrochinon



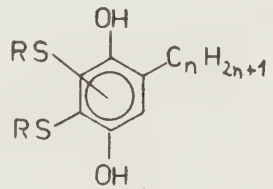
$n = 12, 10$

Synthese über 4 Stufen



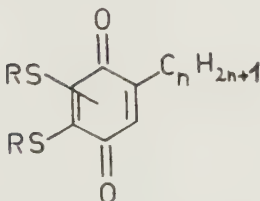
$n = 12$

5 Stufen



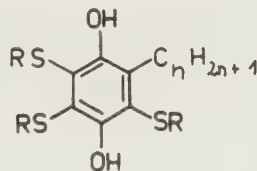
$n = 12, 10$

5 Stufen



$n = 12, 10$

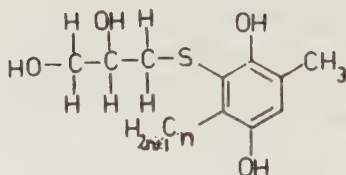
6 Stufen



$n = 12$

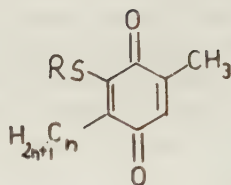
7 Stufen

c) Ausgehend von Toluhydrochinon



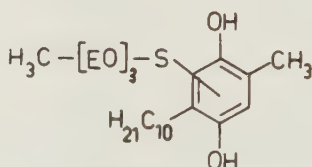
$n = 8, 10, 12, 14$

Synthese über 4 Stufen



$n = 10, 12$

5 Stufen



4 Stufen

- 2) Die Tenseideigenschaften der synthetisierten Redox tenside wurden durch die HLB-Werte (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) und die Kritische Mizellbildungskonzentration bestimmt:

a) Erhaltene HLB-Werte

Die erhaltenen HLB-Werte liegen je nach Tensid zwischen 7,4 und 30,6.

Innerhalb einer homologen Reihe wird der HLB-Wert erwartungsgemäß mit steigender n-Alkylkettenlänge kleiner. Das Inkrement für eine CH_2 -Gruppe ist aber nicht konstant. Der Übergang von einem $n\text{-C}_8$ - zu einem $n\text{-C}_{10}$ -Rest bringt einen stärkeren Abfall, als der Übergang von einem $n\text{-C}_{12}$ - auf einen $n\text{-C}_{14}$ -Rest. Der Mittelwert aller erhaltenen Inkremente für zwei -CH_2 -Gruppen liegt bei 1,73.

Bei der homologen Reihe von 1,4,5-Trihydroxy-2-n-alkyl-benzol ist das Inkrement für zwei -CH_2 -Gruppen praktisch konstant, der

Mittelwert liegt bei 2,24.

Nach dem Austausch einer Carbonylgruppe in α -Stellung zum Benzolring steigt der HLB-Wert um einen Betrag bis zu 0,9.

Die Einführung eines Thioethers von Thioglycerin zur Hydrophilierung erhöht erwartungsgemäß den HLB-Wert um Beträge zwischen 4,0 und 10,9. Dieses Hydrophilierungsinkrement weist in folgenden Fällen unterschiedliche Beträge auf:

- Mit steigender Alkylkettenlänge innerhalb einer homologen Reihe wird das Inkrement kleiner.
- Das Inkrement variiert, je nachdem welche homologe Reihe betrachtet wird.
- Die Einführung eines weiteren Thioglycerin-ethers wirkt sich weniger stark aus, als die Einführung des ersten Thioglycerin-restes.

Der Vergleich von Chinon- und Hydrochinonform des gleichen Moleküls zeigt auf, daß der HLB-Wert der Hydrochinonform um einen Betrag zwischen 6,7 und 11,4 höher ist, als bei der Chinonform.

b) Messung der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc)

Die Ermittlung der cmc erfolgte über die Messung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration des Tensids in Wasser.

Der Wert der cmc liegt zwischen $1,171$ und $4,029 \text{ Mol/l} \times 10^{-5}$.

Mit steigender Kettenlänge des n-Alkylrestes wird die cmc erwartungsgemäß kleiner.

Beim Vergleich der Chinon- und Hydrochinonform des gleichen Tensids liegt der Wert für die Hydrochinonform höher.

- 3) Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurde dahingehend untersucht, ob in der reinen Verbindung Bilayer- und Monolayerstrukturen ausgebildet werden. Bei den gefundenen Bilayerstrukturen ist die n-Alkylkette in Winkeln zwischen $39,3^\circ$ und $56,1^\circ$ gegen eine hypothetische Bilayerebene geneigt.

Ein Neigungswinkel von 56° bedeutet entweder eine unter 56° geneigte n-Alkylkette mit all-anti-Konformation, oder eine 6-1-Helix der Alkylkette, welche einer idealen ..agagag.. Konformation entspricht. Diese Verhältnisse wurden bei einer n-Alkyl-Chinhydronhomologenreihe gefunden.

In den meisten anderen homologen Reihen wurden kleinere Neigungswinkel gefunden. Um eine dichte Raumerfüllung zu erhalten, muß der Platzbedarf des hydrophoben Restes an den relativ großen Platzbedarf des Redoxkopfes angepaßt werden. Dies ist nur möglich, wenn die Alkylkette relativ flach zur Bilayer-ebene liegt. Eine 4-1-Helix, d. h. all-gauche Konformation der Alkylkette würde erst einem Neigungswinkel von 46° entsprechen.

Bei einigen Verbindungen konnte auch eine Monolayerstruktur mit Neigungswinkeln zwischen $59,1^\circ$ und $46,3^\circ$ bezüglich der Neigung der Alkylkette zu einer hypothetischen Monolayer-ebene gefunden werden.

8) Einleitung und Problemstellung

Sowohl in der Natur, als auch in vielen technischen Prozessen wirken Tenside als Vermittler an den Grenzflächen zwischen nicht-mischbaren Phasen. Von besonderer Bedeutung sind sie dort, wo sie herkömmliche Arbeitsabläufe verbessern oder neue Verfahren erst ermöglichen. Unter der Bezeichnung Detergentien finden sie Anwendung als Wasch- und Netzmittel, sowie als Emulgatoren und Lösungsvermittler.

Das Tensidmolekül ist in zwei Bereiche mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Rest aufgeteilt. Dieser molekulare Aufbau bedingt seine Fähigkeit, sich an Phasengrenzflächen geordnet anzulagern und an diesen durch Spreitung molekulare Filme auszubilden. Bei diesen Grenzflächen kann es sich sowohl um wässrig/Gas- als auch um Wasser/Öl-Grenzflächen handeln. Man spricht bei dieser Eigenschaft von einem "amphiphilen" Charakter. Durch ihn wird die Stabilität von Emulsionen, Suspensionen und Schäumen bedingt. Die Besonderheit der Tenside besteht demnach in ihrer Grenzflächenaktivität, d. h. sie befinden sich vornehmlich an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Phasen.

Nicht jedes Amphiphil ist jedoch ein Tensid, obschon entscheidende Eigenschaften gemeinsam sind (Emulgatorwirkung, Vesikelstabilisierung, Dispersionsstabilisierung).

Für den Begriff Amphiphil spielt das Verhältnis Wirkungsanteil der hydrophilen Gruppen zum Wirkungsanteil der hydrophoben Gruppen im gesamten Molekül keine entscheidende Rolle.

Für den Tensidcharakter ist ausschlaggebend, daß die Wirkung der hydrophilen Gruppe so stark ist, daß noch eine endliche Löslichkeit im wässrigen Milieu erreicht werden kann. In diesem Fall hat man mit steigender Amphiphilkonzentration in der wässrigen Lösung den typischen Übergang von molekularer Lösung $\longrightarrow$ micellare Lösung $\longrightarrow$ flüssig-kristalline Phase $\longrightarrow$ kristallines Tensid.

Im Bereich des mizellaren Systems treten in der Regel noch mehr oder weniger scharf definierte Bereiche für Kugelmizellen, Fadenzellen und lamellare Mizellen auf.

Die lamellaren Mizellen sind in vielen Fällen identisch mit den flüssig-kristallinen Phasen. Die Existenzbereiche für Kugelmizellen, Fadenmizellen und lamellare Mizellen hängen sehr stark von der spezifischen Tensidstruktur ab, insbesondere vom Platzbedarf der hydrophilen Gruppe im Verhältnis zum Platzbedarf der hydrophoben Gruppe in einer Grenzfläche.

Diese sehr allgemeine und umfassende Charakterisierung wird in der Praxis meist sehr viel enger, häufig auch sehr viel primitiver verwendet.

Man unterscheidet nach chemischen Gesichtspunkten. Der hydrophobe Teil des Moleküls besteht aus einer n-Alkylkette, deren Kettenlänge in der Regel aus acht bis 18 Kohlenstoffatomen besteht. Die Alkylkette kann eventuell auch Substituenten tragen, sie muß aber insgesamt hydrophobe Eigenschaften besitzen. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal für Tenside ist im hydrophilen Teil des Moleküls zu finden. Man unterteilt in drei Gruppen:

1. Anionische Tenside

Der Hydrophilteil des Moleküls ist ein Salz, dessen negativer Ladungsanteil sich am Tensidmolekül befindet. Löst man das Tensid in Wasser, so dissoziiert das Salz und das Tensid trägt zusätzlich zum hydrophoben Rest eine negative Ladung, die die Löslichkeit in Wasser stark erhöht.

Beispiele: Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylsulfate, Carboxylate wie K- und Na-Seifen usw.

2. Kationische Tenside

Der Hydrophilteil des Tensids ist ein Salz, dessen positiver Ladungsanteil sich am Tensidmolekül befindet.

Beispiele: Distearyl-dimethyl-ammoniumchlorid, n-Alkyl-pyridiniumverbindungen.

3. Nichtionogene Tenside

Der Hydrophilteil besteht aus elektrisch neutralen, aber polaren und zur Wasserlöslichkeit beitragenden Substituenten. Mit steigender Anzahl der Substituenten steigt auch die Wasserlöslichkeit des Tensids. Am weitaus häufigsten findet man

Ethylenoxidaddukte, Hydroxyalkyl-fettsäure-amide, aber auch Aminoxide, Sulfoxide, Phosphinoxide, sowie Tenside auf Mono- und Polysaccharidbasis.

Beispiele: Alkylpolyglykolether, Alkyl-phenol-polyglykolether, Dodecyl-methyl-sulfoxid, Fettsäure-Zucker-Monoester.

Der Tensidcharakter und dementsprechend auch die Anwendung werden weitgehend durch die Ausgewogenheit des hydrophilen und des hydrophoben Molekülteils bestimmt. Eine exakte thermodynamische Kenngröße dafür wäre die Freie Enthalpie für die Überführung eines Tensids aus der wäßrigen Phase in die organische Phase, bzw. der umgekehrte Wert. Praktisch ist dieser Wert jedoch nur schwierig zu bestimmen, weil sich gerade bei den interessanten Tensiden schon beim gelinden Durchmischen stabile Emulsionen bilden, welche die Analyse erschweren.

Wenn die Wirkung des hydrophilen Molekülteils im Vergleich zum hydrophoben zu gering gewählt ist, ist die Verbindung in der Regel in Wasser so schwer löslich, daß die Tensidwirkung nicht zum Tragen kommt. Solche Moleküle sind dann als sogenannte Ko-Tenside wirksam und können durch den Einbau in Tensidschichten deren Wirkung verstärken. Typische Vertreter dafür sind z. B. die langkettigen n-Alkohole von n-Hexanol an aufwärts.

Wenn die Wirkung des hydrophilen Molekülteils stark überwiegt, ist das Amphiphil in der Regel gut wasserlöslich. Seine Grenzflächenaktivität ist jedoch gering, so daß in diesem Fall mit unrealistisch hohen Konzentrationen gearbeitet werden müßte.

Chemisch sind für die Herstellung und Verwendung von Tensiden bis jetzt nur wenige Möglichkeiten ausgenutzt. Die Tensidmoleküle sind zwar gelegentlich von sehr komplizierter Natur, aber das Ziel der Synthese von Tensiden besteht meist lediglich darin, durch passende Kombination von verschiedenen Hydrophil- und Hydrophobteilen gezielt Tenside mit bestimmten grenzflächenaktiven Eigenschaften herzustellen.

Eine Erweiterung des Tensidbegriffes ließe sich etwa dadurch schaffen, indem man das Tensid mit weiteren chemischen Eigenschaften ausstattet, die dem Tensid zusätzlich zu seinen grenzflächenaktiven Eigenschaften auch chemische Reaktionen unter Ver-

änderung des Tensidcharakters gestatten.

Von den zahlreichen denkbaren Möglichkeiten seien drei beispielhaft erwähnt:

1) Katalytisch wirksame Tenside

Katalytische Prozesse spielen für viele chemische Reaktionen eine wichtige Rolle.

Die Bedeutung spezifischer Katalysen wird in den nächsten Jahrzehnten wahrscheinlich in ungewöhnlichem Ausmaß zunehmen. Der Grund dafür liegt darin, daß katalytische Reaktionen mit geringem Energieaufwand und wenig Nebenprodukten sehr gezielt ablaufen können.

Ein extrem zukunftssträchtiger Zweig ergibt sich hierbei aus der Gentechnologie, in der man gezielt Reaktionen für die Synthese komplizierter Moleküle über genetisch verankerte Enzymproduktion steuern möchte.

Wenn man diese Möglichkeiten vom biochemischen Begriff der Genmanipulation trennen möchte, ergeben sich zwei Probleme:

Bei der Katalyse in homogenen Systemen kann man zwar z. T. noch höhere Umsetzungsgeschwindigkeiten erreichen als mit Bioenzymen, man bezahlt diese höhere Aktivität, d. h. Umsatzungsrate, aber mit einem Verlust an Spezifität. In der homogenen Lösung mit isolierten Katalysatormolekülen treten sterische Effekte sehr stark zurück; daher die geringe Spezifität. Es bestehen dagegen kaum Diffusionsbarrieren; daher die große Reaktionsgeschwindigkeit.

In der heterogenen Katalyse liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. Durch die spezifische Oberflächenstruktur und die charakteristische Umgebung um die katalytisch wirksamen Positionen ergibt sich eine hohe Spezifität und Selektivität. Die absolute Aktivität hängt aber von der absoluten Größe der zugänglichen Oberfläche ab, und ist daher im Vergleich zu den Verhältnissen in homogener Lösung sehr stark verzögert.

Die Natur hat zwischen diesen beiden Grenzfällen einen für viele Systeme günstigen Kompromiß gefunden:

Die katalytisch aktiven Gruppen sind in Biomembranen eingebaut, d. h. es handelt sich um membrangebundene Enzyme. Wenn man dieses Prinzip in rein synthetischen Systemen nachahmen möchte, bleibt

nur das Prinzip des katalytisch wirksamen Tensids.

Die katalytisch aktive Gruppe wird in ein Molekül mit Tensidcharakter eingebaut. Stellt man von dem Katalysatortensid Lösungen in einer Konzentration oberhalb der Kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc = diejenige Konzentration, ab der die Tensidmoleküle nicht mehr einzeln und frei beweglich in der Lösung vorliegen, sondern sich zu größeren Mizellformationen zusammenlagern) her, dann hat man die optimale Zugänglichkeit wie in membrangebundenen Enzymen und die Stereospezifität durch die jeweilige spezifische Membranstruktur.

2) Komplextenside

Eine denkbare Variante wäre beispielsweise ein Molekül, bestehend aus einem langkettigen Alkylrest und einem Kronenether. Dieses Molekül für sich genommen würde lediglich wenig ausgeprägte Tensideigenschaften aufweisen. Gibt man es jedoch zu einer metallhaltigen Lösung, so würde das Metallkation vom Kronenether komplexiert werden, und das Molekül läge als Kationtensid vor. Man könnte also die Tensideigenschaften mit Hilfe einer Lewis-Säure-Base Reaktion beeinflussen.

3) Redoxenside

Die Synthese und Untersuchung von Redoxensiden sind das Ziel der vorliegenden Arbeit. Wie der Name schon sagt, sollen die zu synthetisierenden Tenside zusätzlich zu ihren Tensideigenschaften reversibel oxidierbar und reduzierbar sein. Das Verhältnis des hydrophilen Anteils des Tensids zum hydrophoben Anteil soll im oxidierten und reduzierten Zustand verschieden sein.

Die in vorliegender Arbeit realisierte Lösung dieser Forderung besteht darin, dem Tensid einen Chinonring als Redoxteil anzugliedern. Das so entstandene Chinon- bzw. Hydrochinontensid weist unterschiedlichen Tensidcharakter auf, weil in der Hydrochinonform zwei zusätzliche OH-Gruppen den Hydrophilteil des Tensids verstärken.

Eine weitere Forderung an das zu synthetisierende Produkt bestand darin, daß es ein nichtionogenes Tensid sein sollte. Nichtiono-

gene Redox tenside besitzen gegenüber ionischen zwei Vorteile:

- a) Die Tensideigenschaften in der Chinonform sind pH-unabhängig. Anionische Tenside würden demgegenüber bei saurem pH, kationische Tenside bei alkalischem pH einen Großteil ihrer Grenzflächenaktivität wegen geringerer Wasserlöslichkeit verlieren.
- b) Eine Einschränkung im pH-Bereich würde jedoch gleichzeitig eine Einschränkung der möglichen Redoxpotentiale der Redox-tenside bedeuten, die nach der Nernst'schen Gleichung

$$E = E_0 + \frac{0,05916}{2} \log \frac{c_{(ox)} c_{(H)}^2}{c_{(red)}}$$

vom pH-Wert der Lösung abhängig sind und daher durch dessen Veränderung in gewissen Grenzen variiert werden können.

Die Redox tenside sollten in mehreren Homologen bezüglich des Alkylrestes dargestellt werden, zum einen weil auch dadurch eine leichte Veränderung des Redoxpotentials erfolgt, vor allem aber um Tenside mit unterschiedlichen HLB-Werten (Hydrophilic Lipophilic Balance) und unterschiedlichen cmc zur Verfügung zu haben.

Des Weiteren wurde die Anforderung an die zu synthetisierenden Tenside gestellt, daß der Chinonring vollständig substituiert sein sollte. Die meisten natürlich vorkommenden Chinone sind vollständig substituiert. Wahrscheinlich ist ihre photochemische Stabilität auf diese Eigenschaft zurückzuführen. Die gleiche photochemische Stabilität wäre für die Redox tenside wünschenswert.

Der Hydrophilteil der Redox chinone wurde durch Substitution mit Thioglycerin an verschiedene Typen von n-Alkyl-1,4-benzochinonen eingeführt. Diese Substitution gelang in einigen Fällen dreimal am gleichen Chinon, so daß damit die Hydrophilisierung mit maximal sechs OH-Gruppen bewerkstelligt wurde. Diese Substitution gelang weiterhin mit $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{SH}$. Die Einführung von Ethylenoxidaddukten mit so wenig Ethylenoxideinheiten leistet zwar nur einen geringen Beitrag zu Hydrophilie des Tensids, die Synthese könnte aber modellhaften Charakter für die Synthesen mit längeren Ethylenoxidketten haben.

Hydrophilierungsversuche an 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon mit Ethylenoxid und Epichlorhydrin scheiterten an der Alkyliempfindlichkeit dieser Verbindungen.

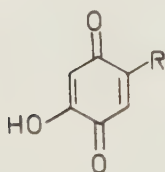
Die erhaltenen Tenside sollten hinsichtlich ihres HLB-Wertes und der kritischen Mizellbildungskonzentration untersucht werden.

Ebenso sollten Struktureigenschaften der festen Verbindungen mit Hilfe der Röntgenographie untersucht werden.

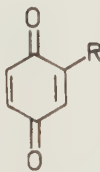
c) Die Auswahl geeigneter Stoffsysteme für die Herstellung
von Redox tensiden

Als Grundtypen für die zu synthetisierenden Redox tenside wurden folgende Verbindungen dargestellt:

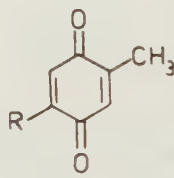
- a) Ausgehend von Resorcin: 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon
- b) Ausgehend von Hydrochinon: 2-n-Alkyl-1,4-benzochinon
- c) Ausgehend von 1,4-Dihydroxy-2-methyl-benzol: 5-n-Alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon



a)



b)



c)

In allen drei Typen sind bereits mindestens zwei der drei geforderten Molekülbausteine vorhanden: Die Verbindungen liegen als Chinone vor, die sich reversibel zum Hydrochinon reduzieren lassen, womit die Redox eigenschaften bereits vorhanden sind.

Der hydrophobe Molekülteil ist durch die n-Alkylkette repräsentiert.

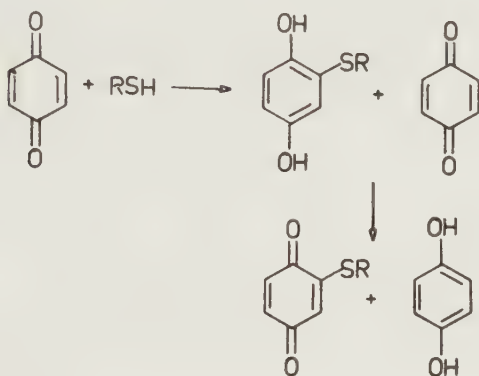
Beim Verbindungstyp a) ist mit der Hydroxylgruppe zusätzlich von Anfang an ein hydrophiler Molekülbaustein vorhanden, dessen Beitrag zur Hydrophilie aber gering ist.

Um brauchbare Tenside zu erhalten, müssen zusätzlich hydrophile Eigenschaften tragende Substituenten eingeführt werden.

Nach umfangreichen Vorversuchen wurden dafür Thioglykolsäure, 1,2-Dihydroxy-3-thiol-propan (Thioglycerin) und 10-Mercapto-2,5,8-trioxa-decan ($\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SH}$) ausgewählt.

Diese Auswahl geht auf die bekannte Beobachtung zurück, daß Merkapthane und andere HSR-Verbindungen sehr leicht mit Chinonen

reagieren. Dabei entsteht in der Regel in einem ersten Reaktionsschritt substituiertes Hydrochinon, das bei geeigneten Redoxpotentialen, von noch nicht umgesetztem Ausgangschinon zum substituierten Chinon oxidiert wird.



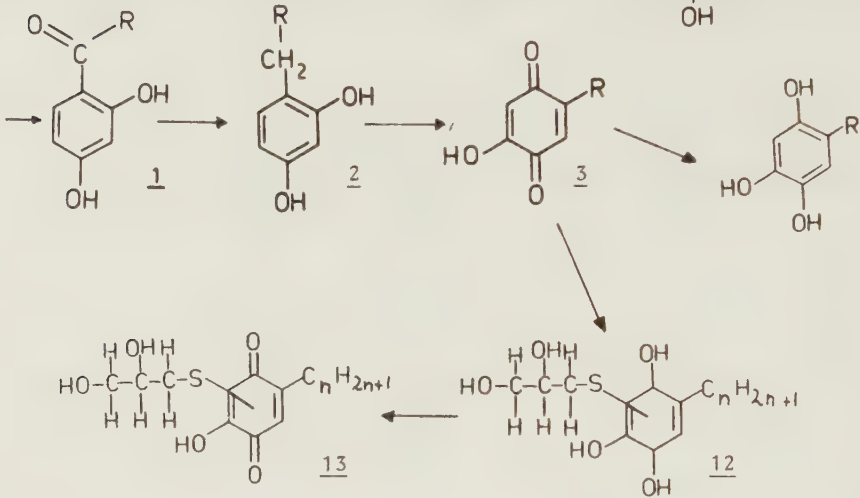
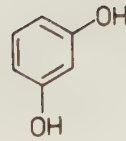
Das entstehende substituierte Chinon kann nun, je nach Stoffsystem, erneut mit RSH umgesetzt werden. Erfolgen diese Reaktionen im gleichen Ansatz in Konkurrenz zueinander, so erhält man ein Gemenge von Chinonen und Hydrochinonen unterschiedlichen Substitutionsgrades. Hierin liegt die Hauptschwierigkeit des beschriebenen Reaktionstyps.

Mit Thioglykolsäure wurden nur wenige Experimente durchgeführt, da, je nach Lage des Dissoziationsgleichgewichts der Carbonsäure, das Redoxensid zusätzlich den Charakter eines anionischen Tensids erhalten könnte.

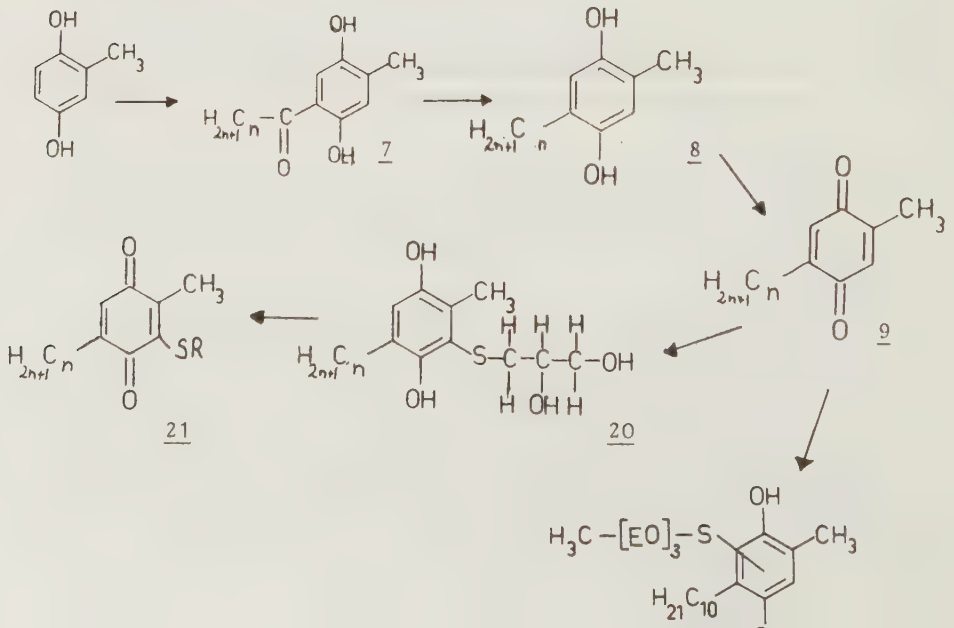
Diese Art des Vorgehens bietet vor allem den Vorteil, daß diejenigen Reaktionsstufen, bei denen hohe Reaktionstemperaturen erforderlich sind, die in aggressivem Medium ablaufen, oder auch Reaktionen, bei denen das Produkt destilliert werden muß, am Anfang des Syntheseweges stehen. Die Reaktionen mit Thioglycerin finden in relativ mildem Reaktionsmedium statt, so daß die Gefahr einer Zersetzung bei den letzten Reaktionsstufen als relativ gering eingeschätzt werden kann.

Übersicht der durchgeführten Synthesen

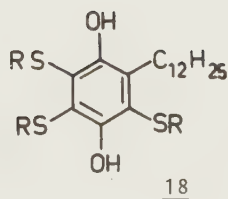
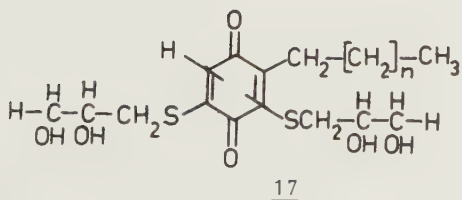
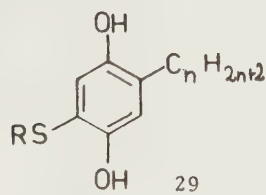
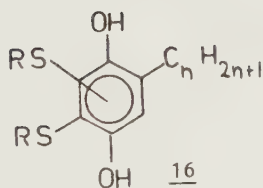
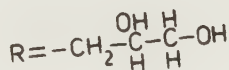
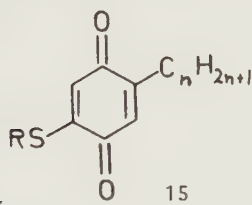
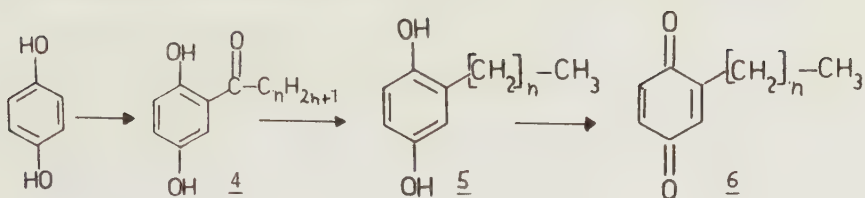
a) Ausgehend von Resorcin ($R = n\text{-Alkylrest}$)



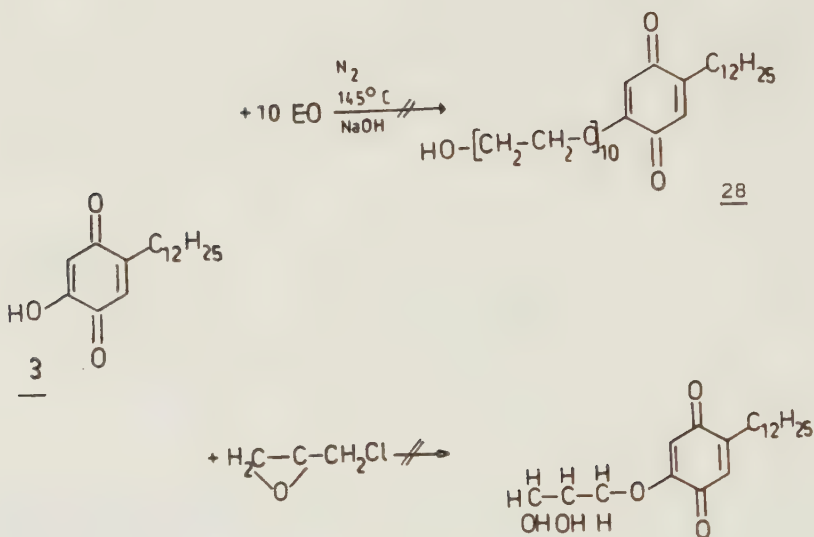
b) Ausgehend von Toluhydrochinon



Ausgehend von Hydrochinon:



d) Hydrophilisierung von 3 mit Ethylenoxid und Epichlorhydrin:



D) Die durchgeführten Synthesen

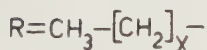
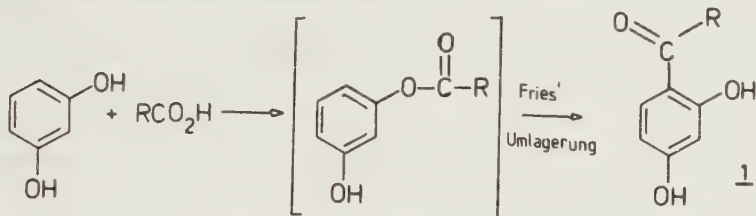
1. Ausgehend von Resorcin

1.1. Darstellung von 2,4-Dihydroxy-phenyl-alkylketonen 1

Die Herstellung obiger Verbindungen erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Dohme, Cox, Miller (2). Dort ist die Darstellung des Octyl- und Dodecylhomologen beschrieben.

Bei der Reaktion handelt es sich um eine Friedel-Crafts-Acylierung mit anschließender Fries-Umlagerung, deren Reaktionsmechanismus nicht eindeutig geklärt ist. (3)

Reaktionsgleichung:



Die Verfahrensweise wurde in folgenden Punkten abgewandelt (1):

- 1) Mit zunehmender Länge des Alkylrestes müssen die Reaktionszeiten von zwei Stunden (Literaturstelle) auf bis zu sechs Stunden ausgedehnt werden:

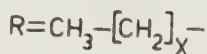
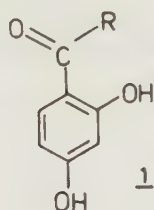
Octylhomologes:	2 Stunden
Decylhomologes:	2,5 Stunden
Dodecylhomologes:	3 Stunden
Tetradecylhomologes:	3,5 Stunden
Hexadecylhomologes:	4,5 Stunden
Octadecylhomologes:	6 Stunden

- 2) Am Ende der Reaktion muß mit Wasser gewaschen werden, um das ZnCl_2 aus der organischen Phase zu entfernen. Bei den Verbindungen mit sehr langen Alkylketten kann das Reaktionsgemisch dabei fest werden. Dem wird durch vorherige Zugabe von Toluol vorgebeugt.
- 3) Das Reaktionsprodukt wird nach dem Auswaschvorgang von Nebenprodukten und überschüssiger Carbonsäure destillativ abgetrennt. Obwohl die Destillation im Hochvakuum durchgeführt wird, liegen die Siedepunkte vom Dodecylhomologen an bei 200°C und darüber. Bei der Destillationen dieser Homologen empfiehlt es sich daher, bis zum Destillationskolben für ein möglichst optimales Vakuum zu sorgen, um so die Siedetemperatur zu senken. Dies erscheint umso wichtiger, weil sich das Reaktionsgemisch bei Temperaturen ab 260°C unter sehr starkem Druckanstieg zersetzt. An einer neu entworfenen Apparatur erfolgt die Verbindung zur Destillationsbrücke mit einem biegsamen Metallschlauch von 3 cm Durchmesser, der mittels eines Metallschliffs NS 29 direkt an die Hauptleitung der HV-Anlage angeschlossen wird. Das andere Ende des Metallschlauchs wird wiederum mit einem Metallschliff an einer Kühlfalle angeschlossen. Der zweite Ausgang der Falle kann mit Schliffen der Größe NS 29 an die Destillationsbrücke angeschlossen werden. Auf diese Weise können Undichtigkeiten vermieden werden, und der Querschnitt der Hauptleitung bleibt bis zum Destillationskolben erhalten. Die Siedetemperatur kann auf diese Weise um ca. 30°C gesenkt werden.
- 4) Bei der Destillation muß durch Beschicken des Kühlmantels der Destillationsbrücke mit thermostatisiertem Paraffinöl geeigneter Temperatur dafür gesorgt werden, daß das Destillat nicht in der Brücke kristallisiert.

Die Reaktion wurde mit folgenden Carbonsäuren durchgeführt: Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure; Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure;

Die detaillierte Vorschrift findet sich im experimentellen Teil auf Seite 174.

Folgende Verbindungen wurden erhalten und auf beschriebene Weise charakterisiert:



X = 6, 8, 10, 12, 14, 16

Ausbeute:

Bei der Berechnung der Ausbeuten wurde die redestillierte Carbon-säure in Abzug gebracht.

X	6	8	10	12	14	16
% d. Th.	85	75,2	78	80,5	69	70,6

Schmelzpunkt:

X	6	8	10	12	14	16
°C	62	72	82	89	94	99

Elementaranalyse:

X	6	8	10	12	14	16
C _{Theorie} (%)	71,19	72,69	73,93	74,96	75,81	76,55
C _{Gefund.} (%)	70,44	72,03	73,22	74,96	75,94	76,96
H _{Theorie} (%)	8,54	9,15	9,65	10,06	10,41	10,71
H _{Gefund.} (%)	8,32	9,25	9,56	9,75	10,38	10,69

IR-Spektrum:

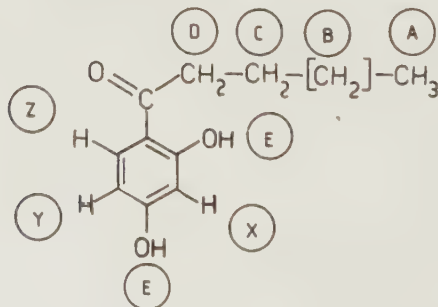
in KBr

Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3405	Phenolische OH-Gruppen, zu kleinen Wellenzahlen versch. infolge H-Brückenbildung (40)
-CH ₂ -CH ₃	2962, 2955 2945, 2920 2872, 2850 1644	Valenzschwingungen der Alkylkette
Ar-C-R O		Zu kleinen Wellenz. versch. Valenzschw. Nach (41) treten in dem Bereich von 1635-1655 cm^{-1} Carbonylgruppen für Hydroxyarylketone infolge intramolekularer H-Brücken auf.
Benzolring	1608, 1595 1514, 1485	
-CH ₂ -CH ₃	1468	Deformationsschwingung der Alkylkette (40)

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl₃

Da die Spektren der verschiedenen Homologen nahezu identisch sind, wird im Folgenden lediglich das Spektrum des Dodecylhomologen wiedergegeben. Unterschiede treten lediglich bei der Lage der OH-Protonen auf, deren chemische Verschiebung konzentrations-, lösungsmittel- und temperaturabhängig ist (41).

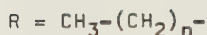


Signale (ppm)	Protonengruppe
7,7, 7,6 7,26	E CDCl ₃ Singulett
6,45-6,34	X, Y, Z Multiplett
2,97, 2,89, 2,80	D Triplet
1,77, 1,71	C Triplet (unscharf)
1,26	B Singulett
0,94, 0,88, 0,81	A Triplet

1.2. Darstellung von n-Alkylresorcinen 2

Die Reduktion von 2,4-Dihydroxy-phenyl-n-alkylketonen 1 zu den n-Alkylresorcinen 2 kann am besten mit der Clemmensen-Reduktion durchgeführt werden (1) (2).

Reaktionsgleichung:



$n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$

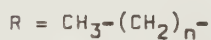
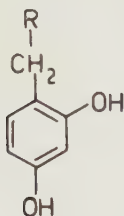
Wie bereits bei der Synthese der Vorstufe ergeben sich auch hier bei der Einführung längerer Reste Schwierigkeiten:

Bei der Umsetzung ist insbesondere darauf zu achten, daß sehr intensiv gerührt wird (KPG-Rührer). Die Rührgeschwindigkeit ist optimal, wenn die organische Phase sich in feinen Tröpfchen in der wäßrigen Phase verteilt. Falls dies nicht der Fall ist, findet keine Reaktion statt.

Beim Dodecylresorcin und den höheren Homologen bildet sich jedoch eine sehr stabile Emulsion, die beim Rühren wie ein Brei aussieht. Diese, nur bei sehr langem Stehen sich wieder entmischende Emulsion, reagiert ebenfalls nicht weiter. Durch Zugabe von Xylol kann zum Einen die Emulsion wieder dünnflüssiger gemacht werden, zum Anderen steigt die Reaktionstemperatur auf 107°C an, was sich ebenfalls positiv bemerkbar machen dürfte. Die Reduktion verläuft nun in Zeiten zwischen neun und 48 Stunden erfolgreich ab (in Literaturstellen, wo die Synthese von Homologen mit kleinerer Kettenlängen beschrieben ist, werden 4 bis 6 Stunden genannt).

Die detaillierte Vorschrift findet sich im experimentellen Teil auf Seite 175.

Folgende Verbindungen wurden erhalten und auf beschriebene Weise charakterisiert:



$n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$

n	Ausbeute % d. Th.	m.p. °C	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden
6	83	72,5	C: 75,62% H: 9,07%	C: 75,39% H: 9,50%
8	79,3	76	C: 76,71% H: 9,66%	C: 76,36% H: 10,12%
10	80,2	78	C: 77,61% H: 10,13%	C: 77,26% H: 10,29%
12	83,5	81	C: 78,38% H: 11,18%	C: 77,74% H: 10,79%
14	94	87	C: 78,99% H: 11,45%	C: 78,35% H: 11,28%
16	93,1	92	C: 79,80% H: 11,67%	C: 79,76% H: 11,72%

IR-Spektrum:

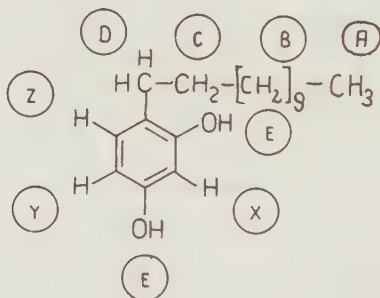
in KBr

Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3380	OH-Valenzschwingung, rel. breit, zu kl. Wellenz. verschoben
-CH ₂ -CH ₃	2955, 2920 2850	
Benzol- ring	1605, 1528 1523	Deformationsschwingung der Al- kylkette
-CH ₂ -CH ₃	1466, 1450	

¹H-NMR-Spektrum:

in CDCl₃

Die NMR-Spektren sind mit Ausnahme der Lage der OH-Protonen identisch. Beispielfhaft sei das Spektrum des Dodecylhomologen beschrieben:

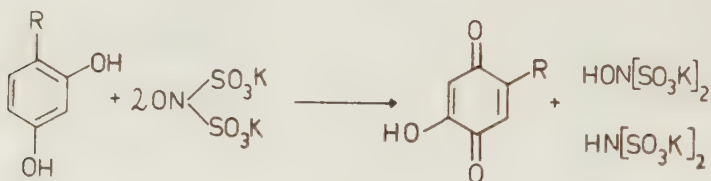


Signale (ppm)	Protonengruppe
7,25	CDCl_3 Singulett
6,99 - 6,30	X, Y, Z Multiplett
5,0, 4,93	E 2 Singuletts
2,57, 2,50, 2,42	D Triplet
1,39	C sehr unscharf, liegt teilweise unter B
1,25	B Singulett
0,93, 0,87, 0,81	A Triplet

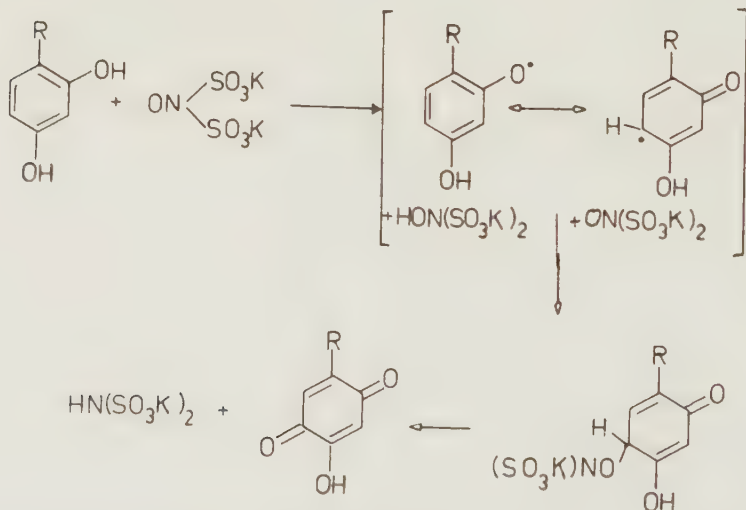
1.3. Darstellung von 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von H. J. Teuber und G. Staiger (5) (1).

In dieser Arbeit wird über die Darstellung von 2-n-Hexyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon berichtet. Diese Reaktion ist als Teuber'sche Reaktion bekannt geworden:



Reaktionsmechanismus (6):



Auch diese Synthese muß bei der Einführung längerer Alkylreste modifiziert werden:

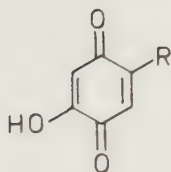
Bei der Verwendung von Fremy's-Salz als Oxidationsmittel muß in wäßrigem Medium gearbeitet werden. Sowohl die verwendeten Alkylresorcine als auch die entstehenden Chinone sind vollkommen unlöslich in Wasser. Durch Zugabe von Aceton zur wäßrigen Lösung von Fremy's-Salz kann die Löslichkeit der Alkylresorcine soweit verbessert werden, daß sie zumindest bis zur Oxidation in Lösung bleiben. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, daß die zuzutropfende Lösung von Alkylresorcin in Aceton ebenfalls sehr verdünnt ist.

In dieser Problematik liegt auch der wesentliche Nachteil der Methode begründet: Um ca. 7 g Chinon zu gewinnen, ist ein Flüssigkeitsvolumen von ca. fünf Litern vonnöten, davon bis zu 2,5l Aceton.

Das zu verwendende Fremy'sche Salz ist vor jedem Ansatz frisch herzustellen. Es beginnt sich bereits nach einer Stunde zu zersetzen (orange Kristalle werden farblos).

Die detaillierte Vorschrift findet sich im experimentellen Teil auf Seite 176.

Folgende Verbindungen wurden erhalten und auf beschriebene Weise charakterisiert:



$R = CH_3-(CH_2)_n-$
 $n = 7, 9, 11, 13, 15, 17$

n	Ausbeute % d. Th.	m.p. °C	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden:
7	74,3	97	C: 71,19% H: 8,54%	C: 70,82% H: 8,50%
9	70,8	101	C: 72,69% H: 9,15%	C: 73,05% H: 8,98%
11	63,5	102	C: 73,93% H: 9,65%	C: 74,01% H: 9,36%
13	63,8	105	C: 74,96% H: 10,06%	C: 75,10% H: 9,90%
15	44,4	107	C: 75,82% H: 10,41%	C: 76,61% H: 10,63%
17	5,5	104	C: 76,55% H: 10,70%	C: 73,04% H: 9,86%

IR-Spektrum:

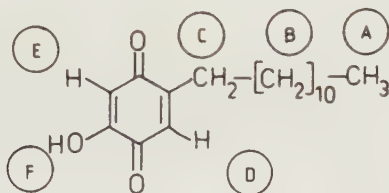
in KBr

Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3478	OH-Valenzschwingung
=C-H	3052	C-H-Streckschwingung, olefinisch
-CH ₂ -CH ₃	2960, 2920 2852	Valenzschwingung der Alkylkette
Chinonring	1650, 1633, 1610	Starkes Signal (40), verursacht durch Chinonstruktur Signale verursacht durch Wechselwirkung der C=O mit den C=C-Bindungen
-CH ₂ -CH ₃	1468	Deformationsschwingung der Alkylkette

¹H-NMR-Spektrum:

in COCl₃

Die Spektren aller Homologen sind identisch. Beispielfhaft sei das Spektrum von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon beschrieben:



Signale (ppm)	Protonengruppe	
7,27	COCl ₃	Singulett
7,08	F	Singulett
6,59, 6,58, 6,56	D	Triplett
6,09	E	Singulett
2,50, 2,45, 2,38	C	Triplett
1,26	B	Singulett
0,93, 0,88, 0,82	A	Triplett

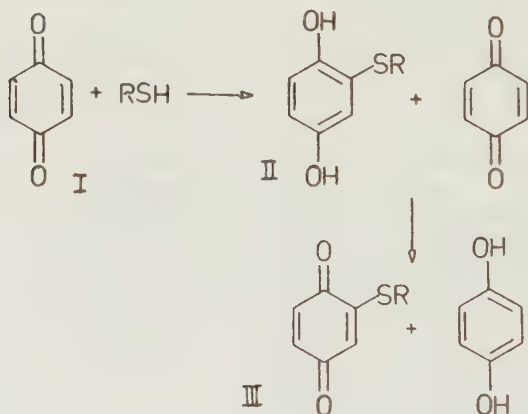
2. Allgemeines zur Substitution an 1,4-Benzochinonen mit Thioglycerin

Damit die zu synthetisierenden n-Alkan-1,4-benzochinone als Tenside gelten können, muß ihnen noch ein hydrophile Eigenschaftstragender Substituent angegliedert werden.

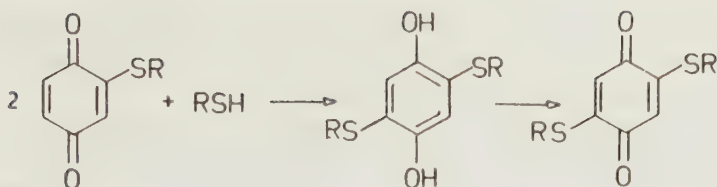
Dafür bieten sich Reaktionen von n-Alkylchinonen mit Mercaptanen an, die bereits zur Hydrophilie beitragende Substituenten besitzen.

Über die nucleophile Substitution mit Mercaptanen an Chinonen ist in der Literatur bereits mehrfach berichtet worden (8) (9) (10) (11).

Reaktionsgleichung:

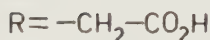
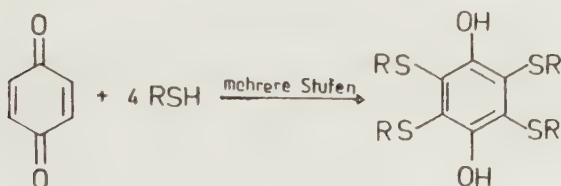


Alkylmercaptane oder Thiophenole reagieren mit 1,4-Benzochinonen unter 1,4-Addition, wie andere Nucleophile, z. B. Amine, zu Alkylthio-, bzw. Arylthiohydrochinonen. Diese werden, insbesondere dann wenn der Eintritt des Thioestes das Redoxpotential des Chinons II erniedrigt, mit überschüssigem Ausgangschinon im Laufe der Reaktion gewöhnlich zu 2-Alkylthio-, bzw. Arylthio-1,4-benzochinonen oxidiert, so daß das Produkt entweder sofort, oder nach Isolierung nochmals mit Mercaptan umgesetzt werden kann:



Lit. (12)

So kann über mehrere Zwischenstufen sogar vierfach substituiertes Hydrochinon erhalten werden (13):



Der Nutzen dieses Reaktionstyps ist jedoch dadurch eingeschränkt, daß bei der Anwendung substituierter 1,4-Benzochinone fast immer, manchmal sehr komplizierte, Gemische der verschiedenen möglichen Isomere entstehen.

Die dirigierende Wirkung der Substituenten folgt denselben Regeln, die bei der Addition anderer Nucleophile an das 1,4-Chinon-system beobachtet werden:

Elektronenabgebende Substituenten liefern hauptsächlich das 2,5- daneben das 2,6-Isomere, während elektronensaugende Gruppen die Entstehung des 2,3-Isomeren begünstigen.

In Fällen, wo die dirigierende Wirkung des Substituenten nicht sehr ausgeprägt ist, können sich diese Verhältnisse jedoch sehr stark verschieben.

Zusätzlich zu den verschiedenen möglichen Isomeren können die Reaktionsgemische auch Chinone und Hydrochinone unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten.

Der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Mercaptanen auf Chinone

ist sehr stark von der Temperatur und vom Lösungsmittel abhängig, sowohl was die erhaltene Isomerenverteilung, als auch generell das Stattfinden der Reaktion betrifft (11).

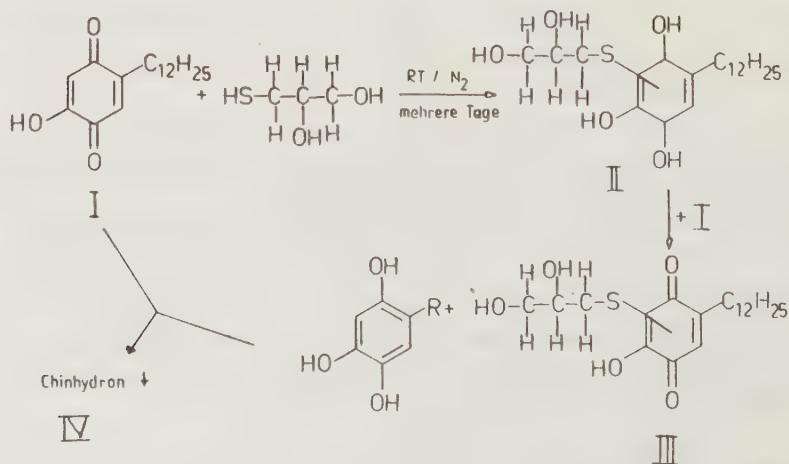
In der Literatur werden für die Umsetzung so verschiedene Lösungsmittel wie Petrolether, Methanol, Ethanol, Chloroform, Eisessig usw. genannt, so daß z. B. die Polarität des Lösungsmittels keinerlei Einfluß zu haben scheint.

2.1. Allgemeines zur Reaktion von 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinonen 3 mit Thioglycerin

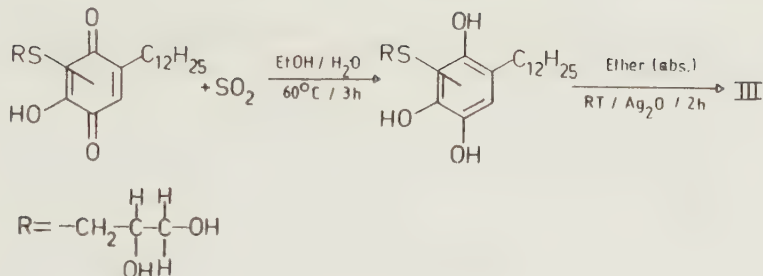
Um mittels nukleophiler Substitution von RSH an 3 ein Tensid zu erhalten, muß RSH mit hydrophil wirksamen Substituenten versehen sein. Hierfür wären z. B. Thioglycerin (2 OH-Gruppen), $\text{HS}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (x Ethoxygruppen) usw. in Betracht zu ziehen. Mercaptane die bei entsprechendem pH als Salz vorliegen, mußten ausgeschlossen werden, um von dem ursprünglichen Ziel, nichtionogene Tenside herzustellen, nicht abzuweichen.

Für die folgenden Synthesen wurde Thioglycerin ausgewählt, weil es am leichtesten verfügbar war, und weil erwartet wurde, daß es in seinem vermuteten Beitrag zum HLB-Wert des entstehenden Redoxensids günstige Eigenschaften hätte.

Reaktionsgleichung:



Reinigung von III:



Die Reaktion wurde in Eisessig, CCl_4 und HCCl_3 versucht, wobei sich HCCl_3 bewährte, während die beiden anderen Lösungsmittel als nicht geeignet erscheinen.

Da die Reaktionsdauer sich über mehrere Tage erstreckt, muß die Umsetzung unter Stickstoff geführt werden, um zu verhindern, daß Thioglycerin von Luftsauerstoff zum Disulfid oxidiert und so der weiteren Reaktion entzogen wird. Findet die Reaktion an der Luft statt, so findet man nach 1-2 Tagen zunehmend mehr auf der Flüssigkeitsoberfläche aufschwimmendes, farbloses Öl, das nach Abtrennung und Aufreinigung als Disulfid des Thioglycerins identifiziert werden konnte.

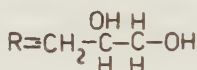
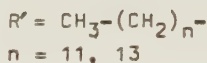
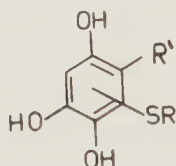
Außerdem wurden die Reaktionsgefäße zum Schutz gegen eventuell störende Lichteinflüsse mit Aluminiumfolie abgedeckt.

Nach ca. 4-8 Stunden beginnt dunkelblaues Chinhydron (schwefelfrei) auszukristallisieren, welches am Ende der Reaktion (ca. 4 Tage) abgenutscht wird. Es verbleibt ein rotbrauner Rückstand öligler Konsistenz. Aus diesem kann weder II noch III kristallisiert werden, vermutlich weil der Rückstand zu stark verunreinigt ist.

Die Aufreinigung des Rückstandes geschieht in der Weise, daß durch Reduktion mit SO_2 (16) (17) zunächst einheitlich II gewonnen wird. Das auf diese Weise in reiner Form erhaltene II wird anschließend mit Ag_2O (18), (19), (20) zu III oxidiert.

Detaillierte Vorschriften finden sich im experimentellen Teil auf Seite 177.

Folgende Verbindungen wurden erhalten und auf beschriebene Weise charakterisiert:



Die Synthese wurde ebenfalls für $n = 7, 9$ versucht. Die Reaktion fand zwar statt, die Aufarbeitung scheiterte jedoch an der geringen Kristallisationsneigung der Verbindungen.

n	Ausbeute	m.p. °C	Elementaranalyse	
	% d. Th.		Theorie:	Gefunden:
11	39	91-92	C: 62,97% H: 9,06% S: 8,00%	63,17% 9,23% 8,12%
13	58,5	102	C: 64,36% H: 9,39% S: 7,47%	65,16% 9,54% 7,37%

IR-Spektroskopie:

in KBr

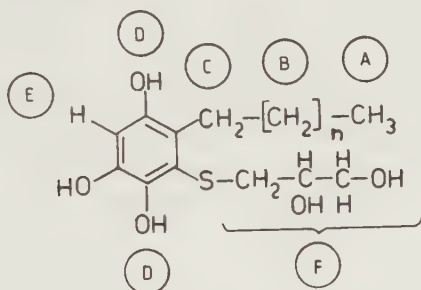
Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3000-3700	OH-Valenzschw. von phenol. und alkoholischen -OH
-CH ₂ -, -CH ₃	2960, 2920 2850	Valenzschwingung der Alkylkette
Aromatenbanden	1615, 1595 1490	

-CH ₂ -, -CH ₃	1469	Deformationsschw. der Alkylkette
-C-O-	1175	C-O Valenzschwingung
-C-S-	719	C-S Valenzschwingung

Die Auflösung des IR-Spektrums ist teilweise nicht befriedigend. Trotzdem können die Spektren der beiden Homologen als identisch angesehen werden.

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Signale (ppm)		Protonengruppe	
n = 10	n = 12		
8,58	8,44	D	unscharfer Buckel
6,35, 6,1		D	unscharfer Buckel
		E	Singulett, d. h. es liegt ein Isomerengemisch vor, die Subst. fand sowohl in 3-, als auch in 6-Position statt
	6,34	E	Singulett (nur 1 Isomeres)
5,7-3,3	5,3-3,3	F	breiter, flacher Buckel
3,62-2,5		F	eine Vielzahl verschiedener Signale, die im Einzelnen nicht interpretierbar sind
	2,49, 2,47	F	unscharfes Signal
	2,71	F	Singulett
2,49	2,49		d ₆ -DMSO

2,45	2,45	C	unscharfes Triplett liegt teilweise unter Lösungsmittelsignal
1,22	1,23	B	Singulett
0,96, 0,84	0,96, 0,84	A	Triplett
0,72	0,69		

Die Signale des Thioethers sind in allen synthetisierten Verbindungen nicht exakt interpretierbar. Die Signale sind oft äußerst unscharf und ihre chemische Verschiebung kann variieren. Der Grund liegt darin, daß OH-Protonen untereinander austauschen können, und ihre Lage im Spektrum daher temperatur-, lösungsmittel- und konzentrationsabhängig ist. Ist die mittlere Lebensdauer vor einem Austausch mit der Übergangszeit der Energiezustände vergleichbar, so beobachtet man eine breite Bande.

Mit Hilfe der Integration des Spektrums ist die Lage der Protonen des Thioethers im Spektrum jedoch eindeutig zu klären, zumal meist keine anderen Signale in diesem Bereich auftreten.

UV-Spektroskopie:

in Methanol

Die UV-Spektren wurden generell lediglich zu dem Zweck angefertigt, geeignete Maxima für die Einstellung am UV-Detektor am HPLC festzulegen. Wurde UV-spektroskopisch ein Maximum größer als 230 nm gefunden, so wurde dieses verwendet. Ist lediglich ein Anstieg Richtung 200 nm zu verzeichnen, so wurde eine Wellenlänge zwischen 230 nm und 240 nm angegeben. Kleinere Wellenlängen wurden nicht verwendet, weil bereits kleinste Verunreinigungen bei Einstellung von Wellenlängen kleiner als 230 nm am UV-Detektor des HPLC durch sehr große Absorption bei dieser Wellenlänge unverhältnismäßig intensive Peaks ergeben.

Vorliegende Verbindungen beispielsweise zeigen ein Hauptmaximum bei 205 nm. Da diese Wellenlänge für die UV-Detektion am HPLC nicht brauchbar ist, wird ein Nebenmaximum angegeben:

n = 10: $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$ n = 12: $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ (Nebenmaxima)

HPLC:

Falls keine anderen Bedingungen genannt werden, gelten für alle HPLC-Messungen der synthetisierten Verbindungen folgende Bedingungen:

Eluens: Methanol, 95%ig, 5% Wasser
 Fließgeschwindigkeit: 1,5 ml/min
 Papiervorschub: 10 mm/min
 Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Die Substanzen werden in 100%igem Methanol gelöst und eingespritzt.

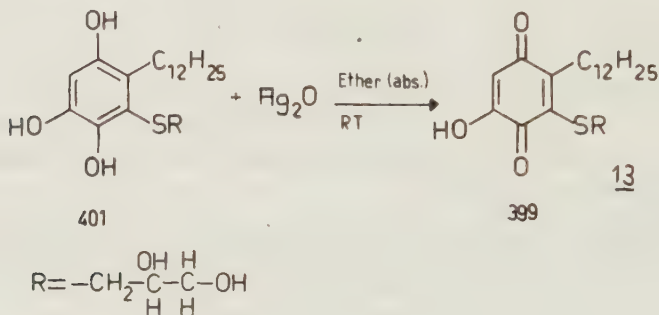
Treten neben dem Substanzpeak noch weitere Peaks auf, so ist ihre Intensität in % der Intensität des Hauptpeaks angegeben.

n	Retentionszeit (min.)	Intensität (%)
10 $\lambda = 260$ nm	Peak 1: 1,08	Hauptpeak
	Peak 2: 2,05	28
	Peak 3: 2,45	36
	Peak 4: 3,25	16
12 $\lambda = 255$ nm	Peak 1: 2,1	30%
	Peak 2: 4,1	Hauptpeak

Trotz guter Ergebnisse aus der Elementaranalyse und aus der Spektroskopie scheinen die Substanzen noch verunreinigt zu sein.

2.2.1. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 13

Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Die Oxidation zu Hydroxy-benzochinonen mit üblichen Oxidationsmitteln wie FeCl_3 (22) oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (21) erweist sich unerwarteterweise als schwierig. Das entstehende Hydroxychinon kann am $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}-\text{OH}$ sehr leicht Komplexe mit Fe^{3+} oder Cr^{3+} ausbilden. Man erhält nicht kristallisierbare, braunschwarze Rückstände von teerartiger Konsistenz, die, wie die Analyse zeigt, das betreffende Metall mit enthalten. Die geringe Kristallisationsneigung läßt sich dadurch erklären, daß an einem Metallkation ein, zwei oder drei Hydroxychinone komplex gebunden sein können (Hydroxychinone sind zweizählige Komplexliganden), und möglicherweise alle drei Formen nebeneinander existieren. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, daß Lösungen von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon in Toluol mit Übergangsmetallsalzen dunkel gefärbte Lösungen bilden. Übergangsmetallverbindungen kommen also als Oxidationsmittel nicht in Betracht, da sie mit dem entstehenden Chinon sofort Komplexe bilden.

Als relativ mildes Oxidationsmittel wird in der Literatur (18) (19), (20), (26), (27) Ag_2O beschrieben. Es bietet folgende Vorteile:

- 1) Silberoxid wird in fester Form, d. h. als Suspension eingesetzt. Eine Komplexbildung wie bei Fe^{3+} oder Cr^{3+} ,

die in Lösung eingesetzt werden, ist also nicht zu befürchten, es sei denn, die Komplexbildung findet an der Oberfläche des Silberoxids statt.

2) Die Abtrennung des Oxidationsmittels bei der Aufarbeitung sollte keinerlei Schwierigkeit bereiten, da es lediglich abgenutscht oder abzentrifugiert werden muß.

3) Die Reaktion kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

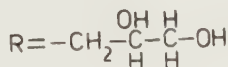
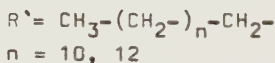
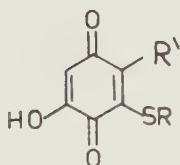
Im Verlauf von Vorversuchen wurde jedoch festgestellt, daß käufliches Silberoxid zur Oxidation zu inaktiv ist. Deshalb muß es unmittelbar vor der Umsetzung frisch gefällt werden.

Die Fällung des Silberoxids sollte so durchgeführt werden, daß möglichst grobkristallines Produkt entsteht, weil so Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung nach der Oxidation und Ausbeuteverluste vermieden werden können.

Aus dem gleichen Grund ist es unbedingt notwendig, absoluten Ether zu verwenden.

Detaillierte Vorschriften zur Herstellung von geeignetem Ag_2O und zur Oxidation der Hydrochinone 12 finden sich im experimentellen Teil auf Seite 181 .

Folgende Verbindungen wurden hergestellt und auf beschriebene Weise charakterisiert:



n	Ausbeute % d. Th.	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden:
10	45	74-75	C: 63,29% H: 8,69% S: 8,06%	C: 62,35% H: 8,70% S: 7,95%
12	42,8	62-66	C: 64,75% H: 8,97% S: 7,51%	C: 63,43% H: 8,83% S: 7,57%

IR-Spektroskopie:

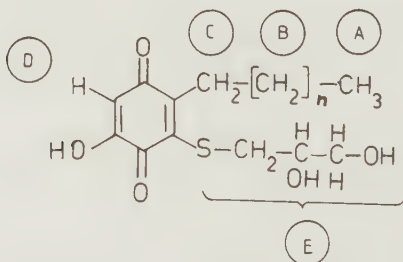
in KBr

Die Spektren sind in ihrer Auflösung teilweise unbefriedigend, lassen sich aber auch mit größerem Aufwand nicht verbessern.

Fkt. Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3100-3600	OH-Valenzschwingung
-CH ₃ , -CH ₂ -	2850, 2920	Valenzschwingung der Alkylkette
Chinonring	1665, 1635	Chinoides C=O und -C=C-
-CH ₂ -, -CH ₃	1465	Deformationsschwingung der Alkylkette
-C=O	1050	C-O-Valenzschwingung
-C-S-	715	C-S-Valenzschwingung

¹H-NMR-Spektroskopie:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Signale (ppm)		Protonengruppe	
n = 10	n=12		
5,85	6,04	D	Singulett
5,5-2,6	5,5-2,5	E	mehrere, z. T. sehr schlecht aufgelöste Signale
2,49	2,49	d ₆ -DMSO	Quintett
2,25	2,22	C	Triplett, schlecht aufgelöst, liegt teilweise unter Lösungsmittelsignal
1,21	1,19	B	Singulett
0,94, 0,83,	0,86, 0,80	A	Triplett
0,72	0,74		

UV-Spektrum:

in Methanol

n = 10: $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$

n = 12: $\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$

HPLC:

Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

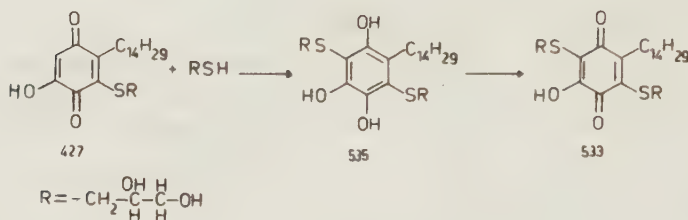
Eluens: Methanol, 95%ig

Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge ist in der Tab. angegeben:

n	Retentionszeit (Min.)	Intensität (%)
10 $\lambda = 270 \text{ nm}$	Peak 1: 1,12	15
	Peak 2: 1,25	13
	Peak 3: 2,1	Hauptpeak
	Peak 4: 3	17
	Peak 5: 3,2	30
12 $\lambda = 308 \text{ nm}$	Peak 1: 1,4	Hauptpeak
	Peak 2: 2,7	21
	Peak 3: 3,45	26

2.3.1. Bis-3,6-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio-)2-n-tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 14

Reaktionsgleichung:



In der Natur vorkommende Chinone, z. B. Ubichinon und Vitamin K, sind in der Regel vollständig substituiert.

Um eine gute photochemische Stabilität der zu synthetisierenden Redoxenside zu erzielen, wäre es wünschenswert, auch das 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio-)2-n-tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 13 in einem letzten Reaktionsschritt mit Thioglycerin umzusetzen, um ein vollständig substituiertes Redoxensid zu erhalten.

Das Tetradecylhomologe wurde deshalb dafür ausgewählt, weil es die besseren Kristallisationseigenschaften besitzt, und weil zu erwarten ist, daß das Produkt mit zwei weiteren OH-Gruppen noch schlechter kristallisierbar ist.

Die durchgeführten Versuche (einige sind im experimentellen Teil der Arbeit genauer beschrieben) waren jedoch erfolglos (S. 184). Die Synthese scheitert letztlich daran, daß sowohl das Ausgangsprodukt, als auch das erwartete Produkt ausgesprochen schlecht kristallisieren. Eine Trennung des möglicherweise entstehenden Produktes von Ausgangs- und Nebenprodukten erwies sich als nicht möglich.

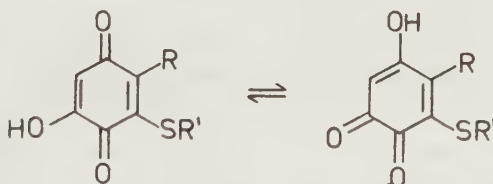
2.4. Schlußfolgerungen zur Synthese von Redoxensiden ausgehend von Resorcin

Im Falle der Dodecyl- und Tetradecylhomologen ist die Synthese der einmal durch Thioglycerin substituierten Chinone 13 und der entsprechenden Hydrochinone 12 befriedigend gelungen, wenn auch die Auflösung der zugehörigen Spektren zu wünschen übrig läßt.

Die Tensideigenschaften zeigen sich darin, daß die wäßrigen Lösungen stark schäumen und daß sie gute Emulgatoreigenschaften besitzen. Der HLB-Wert steigt nach Einführung des Hydrophileteils im erwarteten Ausmaß nach oben und es läßt sich eine, wenn auch relativ kleine, Kritische Mizellbildungskonzentration messen.

In folgenden Punkten können die Eigenschaften der erhaltenen Tenside nicht voll befriedigen:

- 1) Die Wasserlöslichkeit bleibt hinter den Erwartungen zurück.
- 2) Die Substanzen kristallisieren sehr schlecht (oft mehrere Tage). Dies ist zurückzuführen, einerseits auf Verunreinigungseffekte, aber auch auf ein möglicherweise relativ stark ausgeprägtes Gleichgewicht Parabenzochinon/Orthochinon.

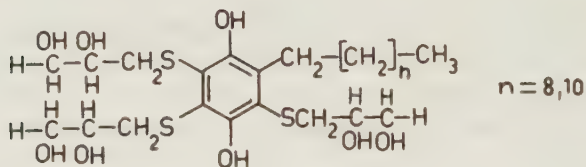


- 3) Die Präparate sind im alkalischen Milieu äußerst empfindlich. Dabei kann es zu Ringfragmentierungsreaktionen kommen (siehe 7.4.). Für die Empfindlichkeit der Tenside ist vor allem die chinonständige OH-Gruppe verantwortlich.
- 4) Der erwünschte vollständige Substitutionsgrad am Chinonsystem konnte nicht ganz erreicht werden, so daß die Verbindungen evtl. auch photochemisch instabil sein könnten.

3.0. Synthese von Redox tensiden ausgehend von Hydrochinon

Allgemeines:

Das Ziel des in diesem Kapitel beschriebenen Syntheseweges bestand darin, in sieben Stufen ein Redox tensid folgender Struktur darzustellen:



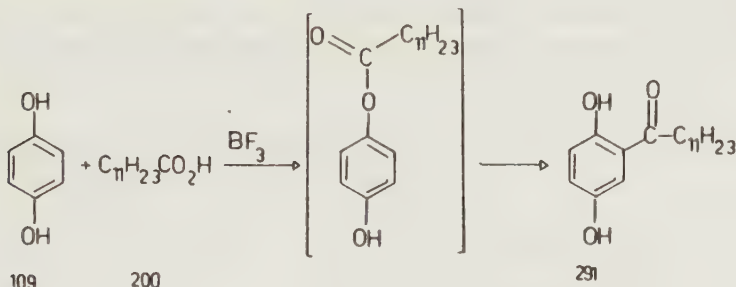
Dieses Tensid besitzt gegenüber 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon folgende Vorteile:

- Die zu synthetisierenden Tenside weisen keine OH-Gruppe mehr am Chinonring auf. Dadurch ist das Gleichgewicht Para/Orthochinon nicht mehr vorhanden. Die Verbindungen sollten daher besser kristallisieren.
- Durch das Fehlen dessauren Protons an der chinonständigen OH-Gruppe sollte auch die Empfindlichkeit gegenüber Alkali bedeutend verringert sein.
- Durch das Vorhandensein von drei möglichen Substitutionsstellen für Thioglycerin am 2-n-Alkyl-1,4-benzochinon 6 kann das Tensid vollständig mit Thioglycerin substituiert werden, womit eine wesentliche Forderung an das zu synthetisierende Redox tensid erfüllt ist.
- Das nunmehr mit sechs OH-Gruppen aus drei Thioglycerinresten hydrophilierte Tensid sollte eine erheblich verbesserte Löslichkeit in Wasser aufweisen.

Die im folgenden beschriebene Synthese wurde bis zum 2-n-Alkyl-5-(1,2-dihydroxypropyl-3-thio)-1,4-benzochinon in Zusammenarbeit mit E. Souroulidis entwickelt (23).

3.1. Allgemeines zur Darstellung von (3,6-Dihydroxy-phenyl)-alkyl-ketonen 4

Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von E.C. Armstrong (24) aus dem Jahre 1960, in der die Synthese von (3,6-Dihydroxy-phenyl)alkyl-ketonen aus Hydrochinon und der entsprechenden Fettsäure mittels Fiedel-Crafts-Acylierung und anschließender Fries'scher Verschiebung beschrieben ist.

Zur Durchführung von Friedel-Crafts-Acylierungen benötigt man generell einen Katalysator. Hierzu eignen sich im allgemeinen Metallhalogenide wie $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ und $SnCl_4$ sowie das Säurechlorid $POCl_3$ (3).

Bei der Synthese von Hydrochinonderivaten ist den oben erwähnten Katalysatoren in jedem Fall Bortrifluorid vorzuziehen. Es ist ein milder Katalysator, weil es relativ stabile Komplexe mit Phenolen bzw. Phenolketonen bildet, wobei Nebenreaktionen wie z. B. HF-Entwicklung entsprechend der HCl-Entwicklung bei der Verwendung von $AlCl_3$, sowie Abspaltung, Wanderung oder Isomerisierung von Alkylketten am aromatischen Ring nicht beobachtet werden.

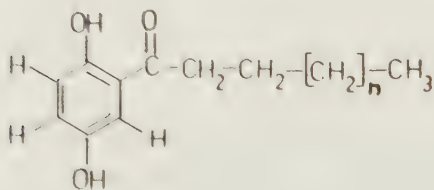
Aufgrund dieser Vorzüge des Katalysators BF_3 fallen die Ausbeuten bei der Synthese von Hydrochinonderivaten wesentlich besser aus, als dies mit anderen Katalysatoren erreichbar wäre.

Bortrifluorid muß als Gas eingesetzt werden. Die Verwendung von

BF_3 -Etherat im Überschuß führt zu unbefriedigenden Ausbeuten; das Ausgangsprodukt wird überwiegend zurückgewonnen. Eine Umkomplexierung des BF_3 vom BF_3 -Etherat zum Hydrochinon findet demnach offensichtlich nicht statt, obwohl BF_3 -Etherat ein relativ schwaches Addukt darstellt.

Eine ausführliche Vorschrift zur Synthese der (3,6-Dihydroxyphenyl)-Alkyl-ketone findet sich im experimentellen Teil auf Seite 186.

Folgende Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert:



$n = 6, 8$

n	Ausbeute % d. Th.	m.p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie	Gefunden
6	75,5	93	C: 72,69% H: 9,15%	C: 71,85% H: 9,02%
8	92	99	C: 73,92% H: 9,67%	C: 73,85% H: 9,46%

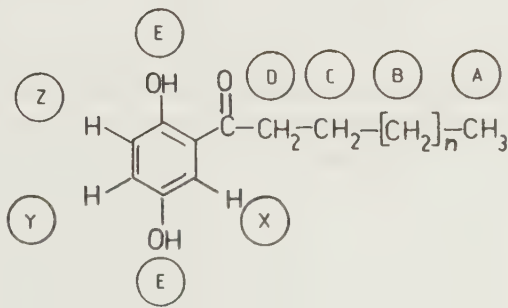
IR-Spektrum:

in KBr

Fkt. Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3290	Rel. breite Bande. Zu kleinen Wellenzahlen versch., infolge H-Brückenbildung. Nach (40) weisen OH-Valenzschwingungen, die in einer H-Brücke auftreten, Signale im Bereich zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} auf.
-CH ₂ -, CH ₃	2910, 2850	Valenzschwingung der Alkylkette. nach (41) gewöhnlich zwei oder drei Banden.
Ar-C(=O)-R	1640	Zu kl. Wellenz. verschobene Valenzschw. Nach (41) treten in dem Bereich 1635-1655 cm^{-1} Carbonylgruppen für Hydroxyarylketone infolge intramolekularer H-Brücken auf.
Benzolring	1610, 1580 1490	Nach (40) (41) gewöhnlich mittelstarke Banden, jedoch bei Konjugation wie im vorliegenden Fall erscheinen sie stärker. Laut Literatur (s. o.) ist diese die stärkste der zwei oder drei Banden um 1500 cm^{-1} .
-CH ₂ -, CH ₃ -	1470	Deformationsschwingung der Alkylkette (40).

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl₃



Signale (ppm)		Protonengruppe	
n= 6	n= 8		
7,24	7,25	CDCl_3	Singulett
7,12-6,88	7,23-6,81	X, Y, Z	Multipllett
6,0-4,0		E	sehr flache Wölbung der Grundlinie
	4,72	E	breites, unscharfes Signal
2,97, 2,89	3,0, 2,92	D	Triplet
2,80	2,85		
1,62, 1,68	1,69	C	Triplet (unscharf)
1,74			
1,26	1,24	B	Singulett
0,86, 0,88	0,97, 0,88	A	Triplet
0,84	0,79		

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

$$\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$$

HPLC:

Säule: Shandon ODS, (250/4,6 mm), Eluens: Methanol 95%ig

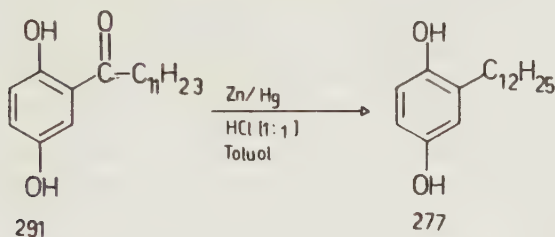
Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tab.

n	Retentionszeit
6 $\lambda = 255 \text{ nm}$	2,95 Minuten
8 $\lambda = 255 \text{ nm}$	3,85 Minuten

Anhand von HPLC-Messungen nach der ersten Umkristallisation aus Toluol/Petrolether kann gezeigt werden, daß die Substanz bereits in diesem Stadium, bis auf einige winzige Buckel im Untergrund der Aufnahme, vollkommen sauber vorliegt.

3.2. Darstellung von n-Alkyl-hydrochinon 5

Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Dohme, Cox, Miller (2), in der (3,6-Dihydroxy-phenyl-)alkyl-ketone mit Hilfe der Clemmensen-Reduktion umgesetzt werden.

Im Vergleich zu obengenannter Arbeit mußten jedoch eine Reihe von Änderungen im Darstellungsverfahren eingeführt werden:

- 1) Die Reaktionszeit mußte von 4-6 Stunden (2) auf 30 bis 50 Stunden ausgedehnt werden, weil die Reaktionsgeschwindigkeit bei längeren Alkylketten offensichtlich geringer ist.
- 2) Als Folge der langen Reaktionszeit wurde die Konzentration der Salzsäure geringer und die Qualität des Zinkamalgams schlechter. Deshalb muß der Reaktionsansatz durch frische Salzsäure und Zinkamalgam mindestens alle 24 Stunden ergänzt werden.
- 3) Da die Ausgangssubstanzen durch die längeren Alkylketten höhere Schmelzpunkte aufweisen, muß mit Toluol als Lösungsmittel gearbeitet werden.
- 3) Die Wirksamkeit des Rührwerks spielt bei der Umsetzung eine entscheidende Rolle. Die Rührgeschwindigkeit ist optimal, wenn die organische Phase sich in feinen Tröpfchen in der wäßrigen Phase verteilt. Falls dies nicht der Fall ist, findet die Umsetzung nicht statt.

Ein wesentlicher Nachteil der Methode ist die bescheidene Ausbeute (z. B. beim Dodecylderivat 35% im Vergleich zu 90% bei entsprechenden Resorcinderivaten). Sie konnte jedoch auch durch

erheblichen Zeitaufwand bei der Optimierung der Methode nicht entscheidend verbessert werden.

Eine vielversprechende Möglichkeit die Ausbeute doch noch zu verbessern läge darin, für die Herstellung des Zinkamalgams, das im Übrigen frisch hergestellt werden muß, statt Zinkgranalien Zinkraspeln zu verwenden. Bei der Reduktion von (3,6-Dihydroxy-2-methyl-phenyl)-n-alkyl-ketonen konnten auf diese Weise die Ausbeuten erheblich verbessert werden.

Ebenfalls bessere Ausbeuten in Höhe von bis zu 59% erhält man bei der Umsetzung von 4 mit Wasserstoff und Pd/Aktivkohle in Eisessig (25) (23).

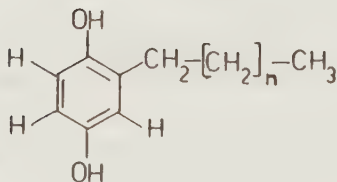
Ein wesentlicher Nachteil der Methode besteht jedoch darin, daß mit dem vorhandenen Autoklaven lediglich 5g Ausgangsprodukt in einem Ansatz umgesetzt werden können.

Die Clemmensen-Reduktion wurde dieser Methode vorgezogen, weil sie wesentlich größere Ansätze erlaubt. Die geringere Ausbeute wurde dabei in Kauf genommen.

Die ausführliche Vorschrift für die Reduktion findet sich im experimentellen Teil auf Seite 188 .

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt und charakterisiert:

$$n = 8, 10$$



n	Ausbeute % d. Th.	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden:
8	66,75	100	C: 76,75% H: 10,46%	C: 76,01% H: 10,27%
10	38,4	108	C: 77,65% H: 10,86%	C: 77,82% H: 11,07%

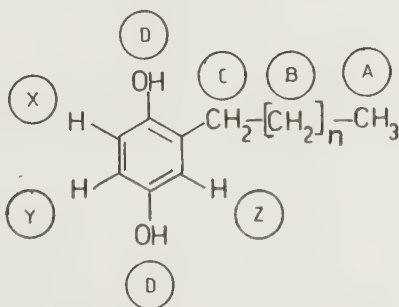
IR-Spektrum:

in KBr

Fkt. Gruppe	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3280	Relativ breite Bande, zu kleinen Wellenzahlen verschoben.
-CH ₂ -, CH ₃ -	2910, 2850	Valenzschwingungen der Alkylkette
Aromatenring	1460	Starke Bande, kommt auch bei analogen Hydrochinonen vor
-O-C-Ph	1200	Starke Bande der C-O Valenzschwingung (42) (40) (41); gewöhnlich zwischen 1250-1200 cm ⁻¹ bei Phenolen

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Banden (ppm)		Protonengruppe	
n = 8	n = 10		
8,43, 8,36	8,43, 8,35	D	Singulett
6,59-6,32	6,59-6,31	X, Y, Z	Multipllett
2,49	2,49	d ₆ -DMSO	Quintett
2,43, 2,40	2,45, 2,41	C	Tripllett (teilweise von Lösungsmittelsignal überdeckt)
1,23	1,12	B	Singulett
0,87, 0,85	0,84, 0,93	A	Tripllett
0,83	0,73		

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

n = 8: $\lambda_{\max}$ = 294 nm

n = 10: $\lambda_{\max}$ = 296 nm

HPLC:

Säule: Shandon ODS, (250/4,6 mm), Eluens: Methanol 95%ig

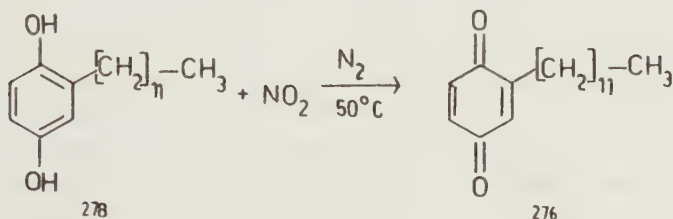
Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tab.

n	Retentionszeit	Intensität (%)
n = 8: λ = 294nm	2,45 Min.	Hauptpeak
n = 10: λ = 296nm	Peak 1: 2,95 Min. Peak 2: 6,2 Min.	Hauptpeak 4-6%

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether ist auch n = 10 frei von Verunreinigungen.

3.3. 2-n-Alkyl-1,4-benzochinon 6

Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Weitere mögliche Oxidationsmittel:

- 1) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
- 2) FeCl_3
- 3) Ag_2O
- 4) HNO_3 (conc.)
- 5) NO_2

Die Herstellung von 1,4-Benzochinonen durch Oxidation von Hydrochinonen ist in der Literatur durch eine Vielzahl von Arbeiten beschrieben. Als Oxidationsmittel finden am häufigsten FeCl_3 , Ag_2O , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und CrO_3 Verwendung.

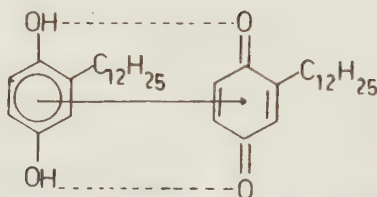
Die Oxidation von 2-n-Dodecylhydrochinon zu 2-n-Dodecyl-1,4-benzochinon wurde bereits beschrieben (21) (22). In diesen Arbeiten findet $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ und FeCl_3 Verwendung.

1) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ als Oxidationsmittel

1931 beschrieb H. Hasan und E. Turner die Reaktion mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ als Oxidationsmittel. Bei einem Reaktionsumsatz von 100% erhielt er ein Produkt mit dem Schmelzpunkt von 81°C .

Bei Anwendung dieser Methode wurde in einem Fall ein gelbes Produkt erhalten, welches dann überraschend beim Trocknen grau-grün wurde. Es wurde zunächst angenommen, daß das Chinon licht- bzw. luftempfindlich sein könnte, worauf auch in (22) hingewiesen wird. Wie sich aber zeigte, ist die grau-grüne Farbe auf eine Chinhydronbildung zurückzuführen.

Das entstehende Chinhydron



hat im allgemeinen eine sehr intensive blaue Farbe, die jede andere Farbe überdeckt. In diesem Fall, da sich wegen unvollständiger Umsetzung noch ein geringer Teil an Hydrochinon im Reaktionsprodukt befand, erschien die Farbe heller als sonst.

Bei einer weiteren Umsetzung mit etwas längeren Reaktionszeiten wurde ein gelbes Produkt erhalten, welches sich auch bei längerem Stehen nicht veränderte. Bei größeren Ansätzen (z.B. 5g) unter entsprechenden Bedingungen gelang die Isolierung eines reinen Produktes nicht. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Ansatz unter etwas drastischeren Bedingungen (erhöhte Temperatur, längere Reaktionszeit) gemacht. Dabei erfolgte jedoch eine Zersetzungsreaktion.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, daß die Methode nur für kleine Ansatzgrößen geeignet ist.

Die Vorschrift für eine Reaktion mit kleiner Ansatzgröße findet sich im experimentellen Teil auf Seite 193.

2) FeCl_3 als Oxidationsmittel

1940 beschrieben M. Asano und Z. Hase selbige Reaktion mit FeCl_3 als Oxidationsmittel. Ohne Angabe der Ausbeute erhielt er ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 74°C (22).

Zunächst fällt auf, daß in den beiden Literaturstellen unterschiedliche Angaben bezüglich des Schmelzpunktes von 2-n-Dodecyl-1,4-benzochinon gemacht werden.

Bei der experimentellen Überprüfung der Methode stellte sich heraus, daß sie ebenfalls nur bei kleinen Ansatzgrößen funktioniert. Bei größeren Ansätzen verläuft die Oxidation nicht vollständig.

Die Vorschrift für eine Reaktion mit kleiner Ansatzgröße findet sich im experimentellen Teil auf Seite 194.

3) Ag_2O als Oxidationsmittel

Bei empfindlichen Substanzen ist die Methode der Wahl die Oxidation mit Ag_2O (18) (19) (20). Mit dieser Methode ist die Reaktion reproduzierbar, gelingt jedoch lediglich mit einer Ausbeute von 25%.

Die Darstellung mit Ag_2O erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von A. H. Cook aus dem Jahre 1942, in der aber die Synthese anderer Chinone beschrieben ist (26) (27).

Die Vorschrift wurde insofern abgewandelt, als daß absoluter Ether (über Na getrocknet) verwendet wurde, weil damit bessere Ausbeuten erzielt werden.

Das Silberoxid wurde nach der in 2.2.1 beschriebenen Methode frisch gefällt.

Eine ausführliche Vorschrift zur Oxidation von 2-n-Dodecyl-hydrochinon mit Ag_2O findet sich im experimentellen Teil auf Seite 193.

Alle drei bisher beschriebenen Oxidationsmethoden können für die Darstellung von mit langkettigen Alkylresten substituierten Chinonen nicht ganz befriedigen, weil entweder die Ausbeute oder der erzielbare Reinheitsgrad für größere Ansätze nicht akzeptabel sind.

Oxidationsmethoden bei denen in wäbrigem Milieu gearbeitet werden muß (z.B. $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$) kommen wegen der schlechten Löslichkeit des Ausgangsproduktes von vorneherein nicht in Frage.

Deshalb mußten andere, speziell für Chinone mit langkettigen Alkylresten geeignete, Oxidationsmethoden gefunden werden.

4) HNO_3 (conc.) als Oxidationsmittel

Eine sehr brauchbare Methode wurde in der Oxidation mit Salpetersäure gefunden. Hierbei wird das Hydrochinon in die Salpetersäure eingeührt, wobei es ohne sich in der Säure zu lösen zum Chinon oxidiert wird. Bei dieser Methode wird der bei anderen Methoden ersichtliche Nachteil der geringen Löslichkeit plötzlich zum Vorteil, weil die Salpetersäure vermutlich das Hydrochinon zersetzen würde, wenn es sich in ihr lösen würde.

Die Reaktion gelingt in der Regel mit Ausbeuten um 80%. In einigen Fällen bereitete die Aufarbeitung jedoch unerwartet Schwierigkeiten, deren Ursache nicht gefunden werden konnte.

Die Vorschrift zu obiger Reaktion findet sich im experimentellen Teil auf Seite 191.

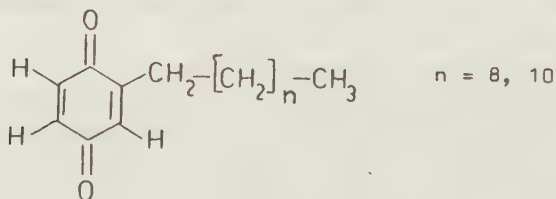
5) NO₂ als Oxidationsmittel

Das optimale Oxidationsmittel wurde schließlich in NO₂ gefunden. Die Ausbeute liegt regelmäßig um 80% und das Produkt liegt bereits nach einmaligem Umkristallisieren vollkommen rein vor. Hier wird das Hydrochinon mit einem Gemisch aus NO₂/N₂ überströmt, wobei sich zunächst an der Oberfläche eine blaue Chinhydronschiicht bildet, welche im weiteren Reaktionsverlauf tiefer in die Hydrochinonschicht hineinwandert, während weiter oben das gelbe Chinon entsteht. Sobald die blaue Schicht am unteren Ende der Hydrochinonschicht angekommen ist und auch dort einen gelben Farbton angenommen hat, ist die Reaktion beendet. Die Beimengung des Stickstoffs zum NO₂ dient der gleichmäßigen Verteilung des NO₂.

Der Hauptvorteil der Reaktion liegt darin, daß sie im Trockenen durchgeführt werden kann.

Eine ausführliche Vorschrift zu obiger Reaktion findet sich im experimentellen Teil auf Seite 190.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt und charakterisiert:



n	Ausbeute % d. Th.	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden:
8	61,6	65	C: 77,37% H: 9,74%	C: 76,81% H: 9,72%
10	80	73	C: 78,21% H: 10,21%	C: 78,14% H: 10,12%

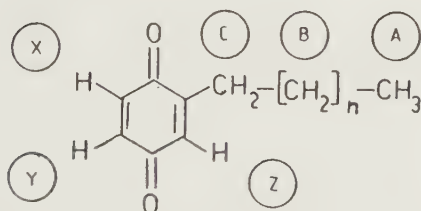
IR-Spektrum:

in KBr

Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
=CH	3050	Nach (40) eine olefinische CH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	2950, 2918 2850	Valenzschwingungen der Alkylkette
Chinonstruktur	1655 1620, 1595	Starkes Signal, nach (40) verursacht durch Chinonstruktur Signale verursacht durch die Wechselwirkung der -C=O- mit -C=C-Bindungen
-CH ₂ -, -CH ₃	1470	Deformationsschwingung der Alkylkette

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl₃



n = 8, 10

Banden (ppm)		Protonengruppe	
n = 8	n = 10		
7,28	7,27	CDCl ₃	Singulett
6,73-6,54	6,72-6,55	XYZ	Multipllett
2,48, 2,41	2,4	C	Triplet
2,34			
1,26	1,26	B	Singulett
0,83, 0,87	0,97, 0,94,	A	Triplet
0,83	0,80		

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

n = 8: $\lambda_{\max}$ = 250 nm

n = 10: $\lambda_{\max}$ = 246 nm

HPLC:

Säule: Shandon ODS, (250/4,6 mm), Eluens: Methanol 95%ig

Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tab.

n	Retentionszeit	Intensität
8: λ = 250 nm	Peak 1: 3,15 Min.	3%
	Peak 2: 3,75 Min.	Hauptpeak
	Peak 3: 6,5 Min.	4%
10: λ = 246 nm	5,2 Minuten	Hauptpeak

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 2 \text{ } \text{C}_6\text{H}_4 \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \text{C}_{12}\text{H}_{25} + \text{RSH} \xrightarrow[\text{1 Tag}]{\text{HCCl}_3, \text{RT}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{RS}) \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{C}_{12}\text{H}_{25} + \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{C}_{12}\text{H}_{25}$$

$\text{R} = \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$

Das nunmehr mit zwei Hydroxylgruppen ausgestattete Produkt sollte eine verbesserte Wasserlöslichkeit aufweisen, und bereits Tensid-

eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise aber ist genau das Gegenteil der Fall. Das Chinon ist extrem schwerlöslich in fast allen Lösungsmitteln, ganz besonders aber in Wasser. Als Folge davon können naturgemäß auch keine Tensideigenschaften festgestellt werden.

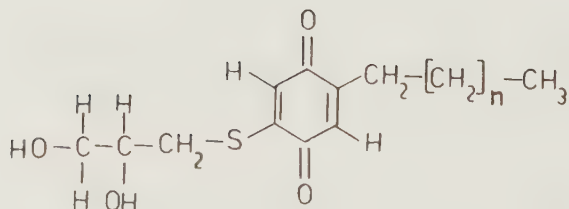
Die geringe Löslichkeit in Wasser ist vermutlich darin begründet, daß die Hydroxylgruppen intra- und intermolekular Wasserstoffbrückenbindungen mit den Carbonylgruppen der Chinonstruktur eingehen, wodurch sie der Wechselwirkung mit dem Wasser entzogen wären.

Daraus ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, durch Anbringen weiterer Thioglycerinreste an das Produkt die Wasserlöslichkeit doch noch zu steigern.

Detaillierte Vorschriften zu obiger Synthese finden sich im experimentellen Teil auf Seite 195.

Folgende Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert:

$$n = 8, 10$$



n	Ausbeute	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
	% d. Th.		Theorie:	Gefunden:
8	21,4	161	C: 64,37% H: 8,53% S: 9,04%	C: 63,81% H: 8,22% S: 9,15%
10	20,1	160	C: 65,93% H: 8,95% S: 8,38%	C: 65,14% H: 8,76% S: 8,71%

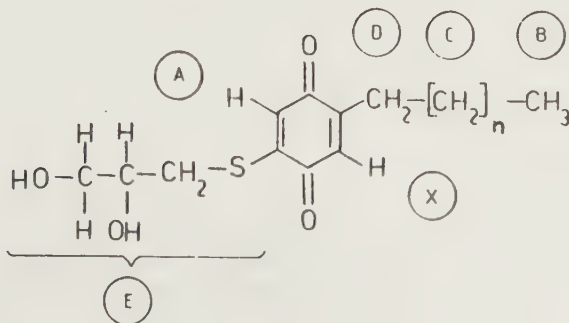
IR-Spektrum:

in KBr

Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3420	OH-Valenzschwingung C-H-Valenzschwingung, olefinisch Valenzschwingung der Alkylkette Signale charakteristisch für die Chinonstruktur
=CH	3040	
-CH ₂ -, -CH ₃	2910, 1850	
Chinonring	1655, 1640 1620	
-CH ₂ -, -CH ₃	1470	Deformationsschwingung der Alkyl- kette
-S-CH ₂ -	1240	schwaches Signal, verursacht durch die C-S-Valenzschwingung
C-S	715	

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO

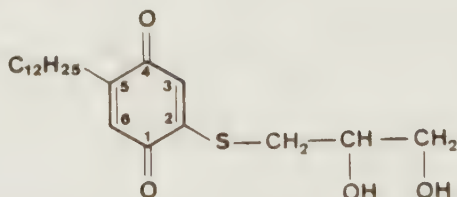


Signal (ppm)		Protonengruppe	
n = 8	n = 10		
6,69	6,70	X	Singulett (evtl. Triplet plet mit sehr geringer Aufspaltung)
6,55	6,57	A	Singulett
5,13-2,64		E	Multiplett (schlecht auf gelöst)
	3,42	E	Intensives und breites Singulett
2,49	2,49	d ₆ -DMSO	
2,33, 2,25	2,33, 2,26	D	Triplet (teilweise von Lösungsmittelsignal überdeckt)
1,22	1,24	C	Singulett
0,90, 0,85	0,90, 0,85	B	Triplet
0,79	0,80		

^{13}C -NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d_6 -DMSO

Protonenentkoppelt



Signal (ppm)	C-Atom
184,06, 183,67	4, 1
151,90, 150,05	2, 5
131,81	6
125,02	3
69,22, 64,54, 56,80	Signale der 3 C-Atome des Thio- glycerin-Restes
42,30-13,81	C-Atome der Akylkette und des Lösungsmittels.

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

$n = 8: \lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$

HPLC:

Es wurde lediglich für $n = 8$ ein HPLC angefertigt. $n = 10$ ist zu schwer löslich.

Retentionszeit:

2,95 Minuten

Außerdem tritt bei 2,4 Minuten noch ein von einer Verunreinigung herrührender Peak auf, die die Intensität von 5% bezüglich der Intensität des Hauptpeaks aufweist.

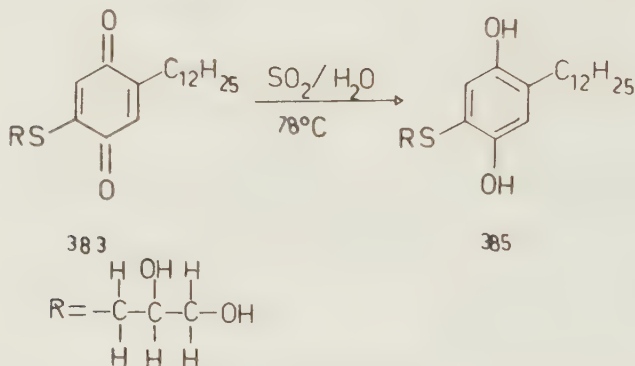
Verwendete Säule: Hypersil ODS, (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol, 95%ig

Am Detektor eingestellte Wellenlänge: 290 nm

3.5. 2-n-Dodecyl-2-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-hydrochinon 29

Reaktionsgleichung:



Wegen der schlechten Lösungseigenschaft von 15 erschien es von Interesse, ob das entsprechende Hydrochinon die gleichen Eigenschaften aufweist.

Hierzu wurde das Chinon in Ethanol/Wasser dispergiert und in der Wärme mit SO_2 reduziert.

Das erhaltene Hydrochinon weist eine mäßige Löslichkeit auf.

Die wäßrige Lösung schäumt und kann organische Lösungsmittel emulgieren. Der HLB-Wert und die cmc liegen in der erwarteten Größenordnung.

Die Eigenschaften sind nicht weiter verwunderlich, da das Hydrochinon mit vier OH-Gruppen doppelt so viele hydrophile Substituenten trägt als das entsprechende Chinon.

Die Vorschrift zur Reduktion findet sich im experimentellen Teil auf Seite 196.

Das Hydrochinon wurde folgendermaßen charakterisiert:

Ausbeute:

80-85%

Schmelzpunkt:

111°C (wird bereits bei 67°C
weich)

Elementaranalyse:

	Theorie:	Gefunden
C:	65,58%	65,16%
H:	9,43%	9,52%
S:	8,34%	8,39%

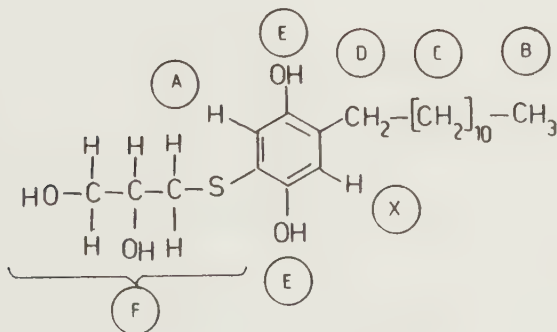
IR-Spektrum:

in KBr

Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
OH	3330	breite OH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	2920, 2850	Valenzschwingungen der Alkylkette
Benzolring	1610, 1490	schwache bis mittelstarke Signale
-CH ₂ -, -CH ₃	1469	Deformationsschwingung der Alkylkette
-OH	1420, 1350	
C-S	720	Schwaches Signal für C-S-Valenzschwingung

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



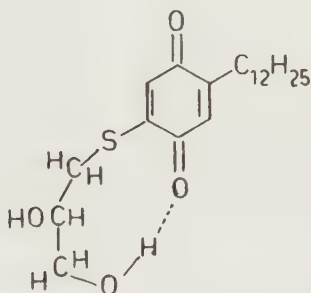
Banden (ppm)	Protonengruppe	
8,58	E	breite Bande
6,68, 6,51	A, X	Singulett
3,56, 3,40	F	unscharfe Signale, verursacht durch Thioglycerinrest: genaue Zuordnung nicht möglich
2,49	d ₆ -DMSO	
2,50	D	Triplett (liegt unter Lösungsmittelsignal)
1,23	C	Singulett
0,85	B	Triplett

3.6. Synthese von 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-dihydroxypropyl-3-thio)-hydrochinon 16

Das im vorletzten Abschnitt beschriebene 2-n-Alkyl-5-(1,2-dihydroxypropyl-3-thio)-1,4-benzochinon 15 zeigt überraschenderweise sehr schlechtes Löslichkeitsverhalten. Es ist z. B. in Chloroform, Ethanol, Methanol, Aceton und Ether fast unlöslich. Lediglich in DMSO kann eine mäßig gute Löslichkeit festgestellt werden.

Des weiteren unterscheiden sich die Emulgatoreigenschaften kaum von 2-n-Alkyl-1,4-benzochinon.

Daraus folgt, daß die alkoholischen OH-Gruppen des Thioglycerinrestes nur teilweise zur Hydrophilie des Moleküls beitragen können. Als Ursache wären Wechselwirkungen der OH-Gruppen mit den chinoiden C=O-Gruppen denkbar, so daß mindestens eine OH-Gruppe der Wechselwirkung mit dem Wasser in Form von Wasserstoffbrückenbindungen entzogen wäre:

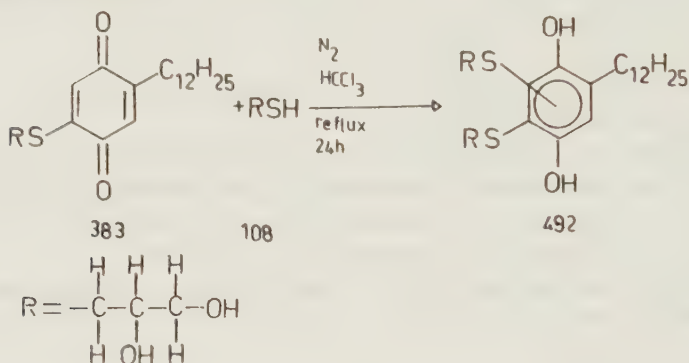


Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit ist es daher erforderlich, 15 erneut mit Thioglycerin umzusetzen, so daß sich insgesamt vier alkoholische OH-Gruppen am Molekül befinden. Von dem auf diese Weise erhaltenen Produkt wären sowohl bessere Löslichkeit, als auch ein erwünschter höherer Substitutionsgrad am chinoiden System zu erwarten.

Vorversuche, bei denen 15 in Chloroform mit Thioglycerin in analoger Weise zur Erstsitution bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht werden sollten, verliefen ergebnislos. Das Chinon ist in

Chloroform scheinbar vollkommen unlöslich. Nach einwöchigem Stehen des Ansatzes ist keinerlei Veränderung feststellbar. Nach dem mit überschüssigem Thioglycerin rückflußgekocht wurde, gelang die Reaktion schließlich doch.

Reaktionsgleichung:



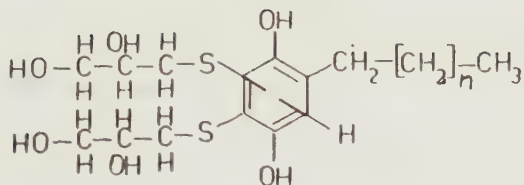
Die Reaktion geht in diesem Falle also nur bis zum entsprechenden Hydrochinon, weil das Oxidationspotential von 15 nicht ausreicht das Hydrochinon zum Chinon zu oxidieren. Dies bringt den Vorteil einer höheren möglichen Ausbeute, da der Reaktion kein Ausgangsprodukt entzogen werden kann.

Die Löslichkeitseigenschaften von 16 sind zwar besser als die von 29, das Produkt ist aber immer noch nicht gut in Wasser löslich. Vermutlich sättigen sich die am Molekül befindlichen OH-Gruppen untereinander so mit Wasserstoffbrückenbindungen ab, daß die gleiche Wechselwirkung mit Wasser nicht so zum Tragen kommt.

Die Tenseideigenschaften (Emulgierbarkeit der Lösung, HLB-Wert, cmc) sind dagegen bereits recht günstig.

Die Vorschrift zu obiger Synthese findet sich im experimentellen Teil auf Seite 197.

Folgende Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert:



$n = 8, 10$

n	m. p. (°C)	Ausbeute (%)	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden:
8	nicht meß- bar	69,7	C: 57,11% H: 8,28% S: 13,86%	C: 57,41% H: 8,01% S: nicht feststell- bar
10	84-85	58,4	C: 58,62% H: 8,81% S: 13,04%	C: 58,83% H: 8,40% S: 13,10%

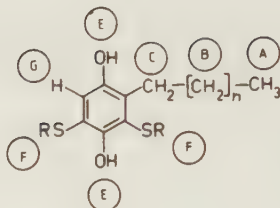
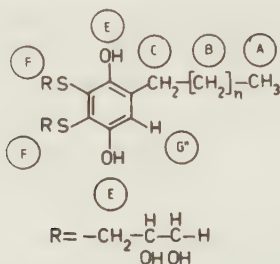
IR-Spektrum:

in KBr

Fktl. Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3600-3000	Sehr breite Bande, gleichzei- tig phenol. und alkohol. -OH
-CH ₂ -, -CH ₃	2950, 2930 2840	Valenzschwingung der Alkyl- kette
Benzolring	1565, 1490	
-CH ₂ -, -CH ₃	1642	Deformationsschwingung der Alkylkette
-OH	1415	OH-Deformationsschwingung
-C-S	715	C-S-Streckschwingung
-S-CH ₂ -R	635	

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Banden (ppm)		Protonengruppe	
n = 8	n = 10		
8,77-7,97	8,77-7,97	E	Multipllett
6,68	6,68	G"	Tripllett (angedeutet)
6,50	6,50	G	Singulett
5,38-4,25		F	drei Buckel, schlecht auf gelöst
	5,3-3,0	F	Flacher Buckel, der bei 3,37 in intensives Singulett mündet
3,35		F	Singulett (unscharf)
2,83	2,82	F	unscharfes Multipllett
2,49	2,50	d ₆ -DMSO	
2,4	2,44	C	liegt teilweise unter Lösungsmittelsignal
1,23	1,22	B	Singulett
0,89, 0,84	0,84	A	Tripllett
0,77			

Nach dem NMR-Spektrum hat Thioglycerin alternativ an beiden freien Ringpositionen angegriffen. Die Isomeren liegen ungefähr im Verhältnis 3:1 zugunsten von G" vor.

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

n = 8: $\lambda_{\max} = 321 \text{ nm}$

n = 10: $\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$

HPLC:

Säule: Shandon ODS, (250/4,5 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

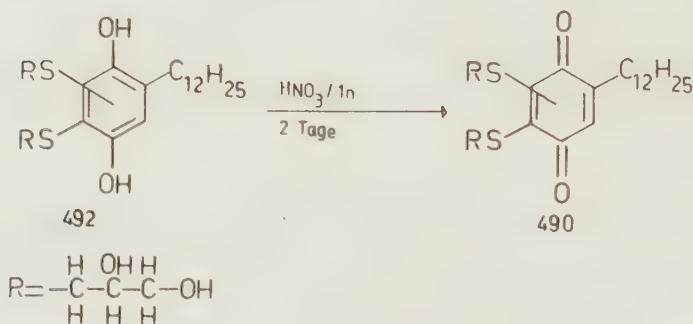
Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tabelle.

n	Retentionszeit	Intensität
8: $\lambda = 321 \text{ nm}$	Peak1: 2,1 Minuten Peak2: 2,35 Minuten Peak3: 2,7 Minuten	23% Hauptpeak 2%
10: $\lambda = 320 \text{ nm}$	Peak1: 2,4 Minuten Peak2: 2,7 Minuten	10% Hauptpeak

Vermutlich handelt es sich bei Peak 1 und 2 um die beiden Isomeren des Produktes

3.7. Synthese von 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-dihydroxypropyl-3-thio)-1,4-benzochinon 17

Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Bei der Oxidation von 16 zu 17 wurde zunächst versucht, analog 3.3. mit HNO_3 (conc.) zu oxidieren. Dabei löste sich das Ausgangsprodukt in der Salpetersäure und es war kein festes Produkt mehr zu isolieren. Stufenweise wurde nun die Konzentration der Salpetersäure herabgesetzt, wobei festgestellt wurde, daß mit zunehmender Säurekonzentration durch Abspaltung des Thioglycerinethers zunehmend 15 isoliert wurde. In geringen Mengen wurde auch verunreinigtes 17 isoliert.

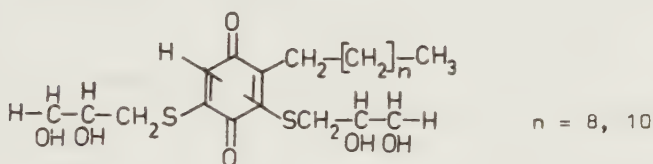
Um diese Nebenreaktion zu minimieren, mußte die Säurekonzentration so weit herabgesetzt werden, daß die Oxidation gerade noch stattfinden kann.

Diese Säurekonzentration wurde in 0,5n HNO_3 gefunden. Die Reaktion kann jedoch erst stattfinden, wenn einige ml NO_2 -haltiges Wasser hinzugegeben werden. Alternativ dazu kann die Reaktion eingeleitet werden, indem einige Körnchen des Hydrochinons in 2n HNO_3 gegeben werden. Nach einigen Minuten verfärben sich diese rötlich. Dabei bildet sich NO_2 , das an der Substanz anhaftet. Wird diese rote Substanz zu dem Hauptansatz in 0,5n HNO_3 gegeben, so beginnt dort, wenn auch sehr langsam, ebenfalls die Reaktion.

Das erhaltene Redoxensid zeigt recht gute Tensideigenschaften, läßt jedoch, was seine Löslichkeit in Wasser betrifft, noch zu wünschen übrig.

Die Vorschrift zur Synthese findet sich im experimentellen Teil auf Seite 198.

Folgende Substanzen wurden synthetisiert und charakterisiert:



n	Ausbeute (%)	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie:	Gefunden:
8	42,2	98-99	C: 57,36% H: 7,88% S: 13,92%	C: 60,02 % H: 7,85 % S: 14,59%
10	45,5	119-120	C: 58,99% H: 8,25% S: 13,12%	C: 60,78% H: 8,17% S: 13,33%

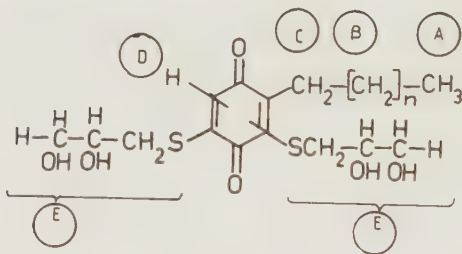
IR-Spektrum:

in KBr

Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3100-3600	OH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	2850, 2920	Valenzschwingungen der Alkylkette
Chinonring	1665, 1631	Signal charakteristisch für Chinonstruktur
-CH ₂ -, -CH ₃	1465	Deformationsschwingung der Alkylkette
-S-CH ₂ -	1240	
C-S	718	C-S-Valenzschwingung

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Signale (ppm)		Protonengruppe	
n = 8	n = 10		
6,37	6,38	D	Singulett
		D	Triplett mit sehr geringer Aufspaltung
	6,09	D	Singulett
5,3-2,7	4,65-2,5	E	mehrere, z. T. schlecht aufgelöste Signale, die nicht weiter interpretierbar sind
2,49	2,49	d ₆ -DMSO	
2,22, 2,14	2,56	C	unscharfes Triplett, z. T. unter Lösungsmittelsignal
1,22	1,24	B	Singulett
0,9, 0,84	0,92, 0,86	A	Triplett
0,79	0,79		

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

n = 8: $\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$

n = 10: $\lambda_{\max} = 222 \text{ nm}$

HPLC:

n	Retentionszeit	Intensität
8: $\lambda = 227 \text{ nm}$	Peak 1: 2,3 Min. Peak 2: 2,72 Min.	3 Hauptpeak
10: $\lambda = 222 \text{ nm}$	3,5 Minuten	Hauptpeak

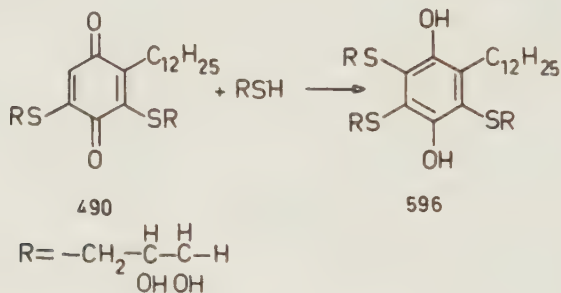
Säule: Shandon ODS, (250/4,6 mm),

Eluens: Methanol 95%ig.

Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tabelle.

3.8. Synthese von 2-n-Dodecyl-tris-3,5,6-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-hydrochinon 18

Reaktionsgleichung:



Obige Synthese wurde aus folgenden Gründen versucht:

- Die Ausgangsverbindung (17) ist trotz Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen nur mäßig wasserlöslich. Zwei weitere Hydroxylgruppen würden die Wasserlöslichkeit eventuell entscheidend verbessern.
- Das Produkt wäre vollständig substituiert, was seine photochemische Stabilität verbessern würde.

Versuche, die Reaktion mit CHCl_3 und anderen, z. T. höher siedenden Lösungsmitteln durch Rückflußkochen mit Thioglycerin und 17 durchzuführen scheiterten. Es konnte lediglich Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

Schließlich wurde versucht, die Reaktion ohne Lösungsmittel durchzuführen. Hierzu wird 17 in eine Ampulle gefüllt und mit Thioglycerin überschichtet. Die Ampulle wird bestickstofft und abgeschmolzen. Während fünftägigem Stehen im Trockenschrank (50°C) löst sich das Chinon zunächst zu einer gelben Lösung, die sich zunehmend entfärbt.

Das Produkt kristallisiert aus Ethanol/Wasser.

Die Wasserlöslichkeit von 18 ist zwar geringfügig besser als bei 16, liegt aber wieder unter den Erwartungen. Möglicherweise bilden die Hydroxygruppen der Thioether bereits untereinander Wasserstoffbrückenbindungen aus, so daß die Wechselwirkung mit dem Wasser kaum zum Tragen kommt.

Eine ausführliche Vorschrift zur Synthese von 18 findet sich im experimentellen Teile auf Seite 200.

Das Produkt wurde wie folgt charakterisiert:

Ausbeute: 1,12 g = 98,6%

Schmelzpunkt: 58-61°C

Elementaranalyse:

	Theorie:	Gefunden:
C:	54,33%	54,43%
H:	8,10%	7,94%
S:	16,12%	16,15%

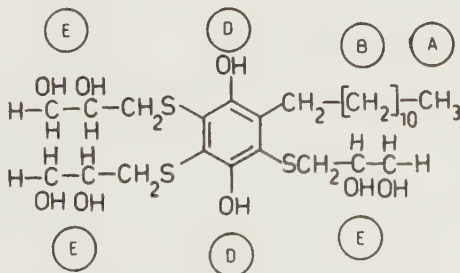
IR-Spektrum:

in KBr

Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3100-3600	OH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, CH ₃	2850, 2920	Valenzschwingungen der Alkylkette
Benzolring	1562	Schwache bis mittelstarke Signale
-CH ₂ -, -CH ₃	1964	Deformationsschwingung der Alkylkette
-OH	1400, 1340	
-C-S	720	C-S-Valenzschwingung

¹H-NMR-Spektrum

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Signale (ppm)	Protonengruppe	
8,35, 8,28 6,26	D	Singulett kleines Signal, nicht zuzuordnen
5,39-2,55	E	viele schlecht aufgelöste Signale, die nicht inter- pretierbar sind
2,49	d ₆ -DMSO	
1,24	B	Singulett
0,85	A	Triplett

HPLC:

Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

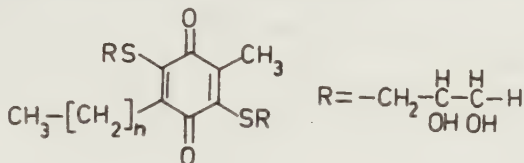
Am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge: = 240 nm

Retentionszeit	Intensität
Peak 1: 2,45 Minuten	Hauptpeak
Peak 2: 2,70 Minuten	75%
Peak 3: 3,15 Minuten	11%

Trotz sehr exakter Ergebnisse aus der Elementaranalyse findet man im HPLC-Diagramm drei Peaks, die nicht erklärbar sind.

4.0. Synthese von Redoxsensitoren ausgehend von 2-Methyl-1,4-hydroxy-benzol

Alternativ zu der Synthesefolge ausgehend von Resorcin sollte, ausgehend von Toluhydrochinon, ein weiteres Redoxsensitiv hergestellt werden:



Der Vorteil der Synthese liegt darin, daß mit der Methylgruppe bereits von Anfang an ein Substituent vorhanden ist, der räumlich weniger sperrig ist als der Thioether des Thioglycerins.

Die Aussichten, die beiden noch unsubstituierten Stellen am entsprechenden Alkyl-methyl-Chinon mit Thioglycerin zu substituieren, sollten daher im Vergleich zur Synthese ausgehend von Hydrochinon steigen. Man würde ein vollständig substituiertes Chinon erhalten, das mit vier OH-Gruppen hinreichend hydrophiliert sein sollte, um als Redoxsensitiv gelten zu können.

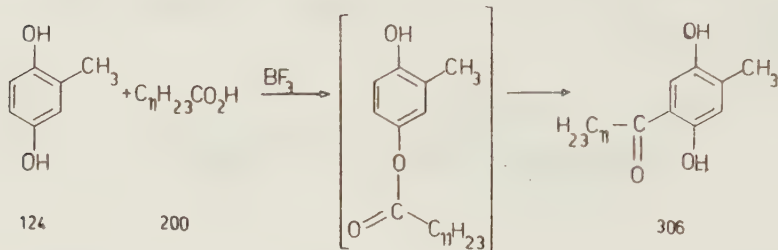
Die Synthese geht aus von Toluhydrochinon. Durch Friedel-Crafts-Acylierung erhält man (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-5-n-alkylketon, das mittels der Clemmensen-Reduktion zu 5-n-Alkyl-2-methyl-hydrochinon reduziert wird. Nach der Oxidation zu 5-n-Alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon könnte maximal zweimal mit Thioglycerin zum oben abgebildeten Endprodukt umgesetzt werden.

Um Aussagen über den Einfluß der Kettenlänge des Alkylrestes treffen zu können (Struktur, Wasserlöslichkeit, HLB-Wert, cmc usw.), wurden das Octyl-, Decyl-, Dodecyl- und Tetradecylhomologe hergestellt.

Die Synthese der ersten vier Stufen des Dodecylhomologen erfolgte im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums von H. Renoth (28).

4.1. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-alkyl-ketone 7

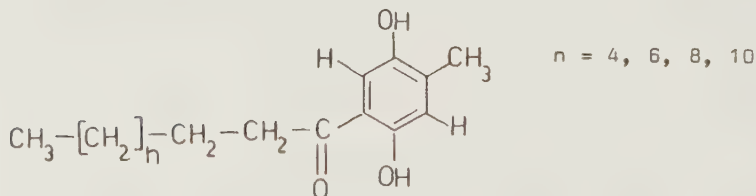
Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Allgemeine Gesichtspunkte zur Friedel-Crafts-Acylierung sind bereits in 3.1. dargestellt und gelten für obige Synthese in gleichem Maße.

Eine detaillierte Vorschrift zur Synthese obiger Verbindungen findet sich im experimentellen Teil auf Seite 201.

Folgende Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert:



n	Ausbeute % d. Th.	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie	Gefunden
4	76,25	98	C: 71,97% H: 8,85%	C: 70,95% H: 8,59%
6	67,6	91	C: 73,34% H: 9,41%	C: 72,73% H: 9,08%
8	81	82,5	C: 74,47% H: 9,87%	C: 75,28% H: 10,00%
10	91,5	83	C: 75,40% H: 10,24%	C: 75,54% H: 10,03%

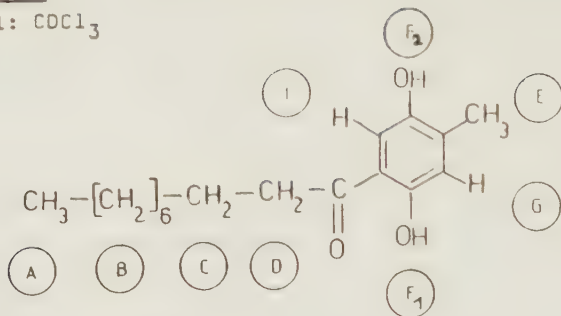
IR-Spektrum:

in KBr

Fkt. Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-OH	3400	OH-Valenzschwingung, relativ breit
=CH	3040	CH-Valenzschwingung, olefinisch
-CH ₂ -, -CH ₃	2920, 2850	aliphatische Streckschwingung
C=O	1640, 1610	zu kleineren Wellenzahlen verschoben, da intramolekulare H-Brückenbildung
Benzolring	1520	substituierter Benzolring
-CH ₂ -, -CH ₃	1470	aliphatische Deformationsschwingung

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl_3



Ergebnisse siehe nächste Seite.

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol

n	4	6	8	10
λ_{max} (nm)	265	265	265	255

HPLC:

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tab.

n	Retentionszeit	Intensität
4: $\lambda = 265$ nm	2,6 Minuten	Hauptpeak
6: $\lambda = 265$ nm	3,3 Minuten	Hauptpeak
8: $\lambda = 265$ nm	3,95 Minuten	Hauptpeak
10: $\lambda = 255$ nm	Peak 1: 5,3 Minuten Peak 2: 5,8 Minuten	Hauptpeak 6%

Ergebnis:

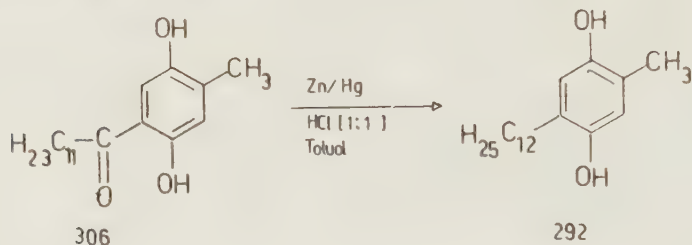
Nach der ersten Kristallisation gilt für $n = 4, 6, 8$, daß keine Nebenprodukte vorhanden sind. Bei $n = 10$ ist noch eine Verunreinigung von 6% vorhanden, dafür wurde bei der Synthese dieser Verbindung die höchste Ausbeute erzielt.

Signale (ppm)				Protonengruppe
n = 4	n = 6	n = 8	n = 10	
12,08	12,05			F ₁ Singulett
8,25	7,24	7,24	7,24	CDCl ₃ Singulett
7,13	7,12	7,10	7,11	I Singulett
6,76	6,76	6,73	6,76	G Singulett (bei n= 6,10 angedeutetes Quartett)
5,19	5,05	5,52	4,86	F ₂ Singulett
2,94, 2,86,	2,94, 2,86	2,83	2,93, 2,85	D Triplett
2,77	2,78		2,77	
2,26	2,262, 2,256	2,23	2,25, 2,24	E n = 4, 8: Singulett n = 6, 10: Dublett
1,66	1,66	1,66	1,68	C Triplett (unscharf)
1,3	1,27	1,23	1,24	B Singulett
0,93, 0,88	0,88	0,89	0,91, 0,85	A Triplett
0,84			0,79	

Die chemische Verschiebung von F kann variieren, da sie lösungsmittelabhängig ist.
 G sollte eigentlich als Quartett erscheinen, die Auflösung des Spektrums reicht jedoch
 meist nicht aus, um dies zu erkennen.

4.2. Synthese von 5-n-Alkyl-2-methyl-hydrochinon 8

Reaktionsgleichung:



Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Dohme, Cox, Miller (28), in der (2,4-Dihydroxy-phenyl-)alkyl-ketone mit Hilfe der Clemmensen-Reduktion umgesetzt werden (2).

Im Vergleich zu obengenannter Arbeit mußten jedoch eine Reihe von Änderungen im Darstellungsverfahren eingeführt werden, die insbesondere wegen der Länge der Alkylreste notwendig wurden:

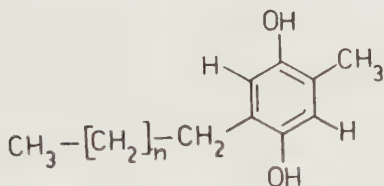
- 1) Die Reaktionszeit mußte von 4-6 Stunden (28) auf 20 Stunden bis zu neun Tagen ausgedehnt werden.
- 2) Als Folge der langen Reaktionszeit wurde die Konzentration der Salzsäure geringer und die Qualität des Amalgams schlechter. Deshalb muß der Ansatz durch frische Salzsäure und Zinkamalgam jeweils nach ca. 24 Stunden ergänzt werden.
- 3) Die Wirksamkeit des Rührwerks spielt bei der Umsetzung eine entscheidende Rolle. Die Rührgeschwindigkeit ist optimal, wenn die organische Phase sich in feinen Tröpfchen in der wäßrigen Phase verteilt. Falls dies nicht der Fall ist, findet keine Reaktion statt.
- 4) Wird das zur Reduktion benötigte Zinkamalgam aus Zinkgranalien hergestellt, so liegen die Ausbeuten um 40%. Wählt man Zinkraspeln als Ausgangsmaterial, so kann die Ausbeute mehr als verdoppelt werden, was allerdings mit längeren Reaktionszeiten erkauft werden muß.

Der Grund für die Verbesserung der Ausbeute liegt vermutlich darin, daß durch die scharfen Kanten und die größere Oberfläche dieses Materials durch Verwirbelung der Flüssigkeit die Wirk-

samkeit des Rührwerks erheblich verbessert wird.

Ausführliche Vorschriften zur Synthese finden sich im experimentellen Teil auf Seite 204.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt und charakterisiert:



$n = 6, 8, 10, 12$

n	Ausbeute % d. Th.	m.p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie	Gefunden
6	76,4 ⁺	130-131	C: 76,23% H: 10,23%	C: 76,18% H: 10,02%
8	90,35 ⁺	131-132	C: 77,22% H: 10,67%	C: 76,98% H: 10,41%
10	40	132-133	C: 78,03% H: 11,03%	C: 77,70% H: 10,70%
12	39,62 ⁺	128	C: 78,69% H: 11,32%	C: 78,34% H: 10,62%

Die mit ⁺ gekennzeichneten Ausbeuten wurden mit Zinkamalgam ausgehend von Zinkraspeln erzielt.

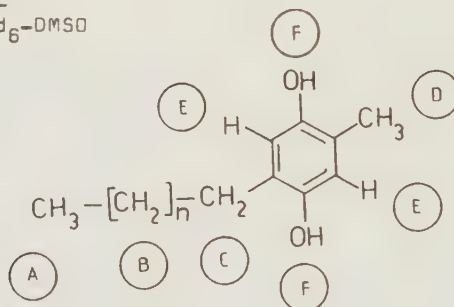
IR-Spektrum:

in KBr

Fkt. Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3500-3000	OH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	2920, 2850	aliphatische Streckschwingung
subst. Benzolring	1530	
-CH ₂ -, -CH ₃	1463	aliphatische Deformationsschwingung

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Die Spektren der verschiedenen Homologen sind identisch.

Signale (ppm)	Protonengruppe	
8,22	F	Singulett (breit)
6,43	E	Singulett
2,49	d ₆ -DMSO	
2,36	C	Triplett (fällt teilweise mit Lösungsmittelsignal zusammen)
1,98	D	Singulett
1,22	B	Singulett
0,84	A	Triplett

UV-Spektrum:

in Methanol

n	6	8	10	12
$\lambda_{\max}$ (nm)	294	295	292	294

HPLC:

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol (95%ig)

Die am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge findet sich in der Tabelle.

n	Retentionszeit	Intensität
6: $\lambda = 294$ nm	2,15 Minuten 3,4 Minuten	Hauptpeak 2%
8: $\lambda = 295$ nm	2,5 Minuten	Hauptpeak
10: $\lambda = 292$ nm	2,89 Minuten 2,5 Minuten	Hauptpeak 3%
12: $\lambda = 294$ nm	3,65 Minuten 3,4 Minuten	Hauptpeak 9%

Ergebnis:

Bereits nach der ersten Kristallisation sind die Substanzen, mit Ausnahme n = 12 bereits sehr rein.

Die Verunreinigungen verschwinden nach weiterem Umkristallisieren völlig.

n	Ausbeute % d. Th.	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie	Gefunden
6	55	67	C: 76,89% H: 9,46%	C: 77,30% H: 9,72%
8	77,25	74	C: 77,82% H: 9,99%	C: 77,20% H: 9,83%
10	79-80	80	C: 78,57% H: 10,41%	C: 78,33% H: 10,43%
12	71,7	83	C: 79,19% H: 10,76%	C: 80,01% H: 10,42%

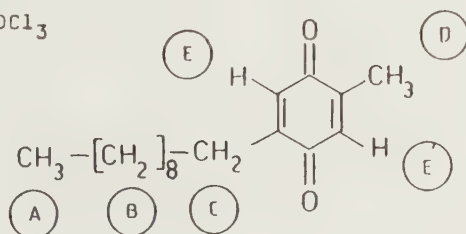
IR-Spektrum:

in KBr

Fkt. Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
=CH	3050	CH-Valenzschwingung, olefinisch
-CH ₂ -, -CH ₃	2950, 2915	Strettschwingung der Alkyl- kette
Chinonring -CH ₂ -, -CH ₃	1655, 1612 1470	aliph. Alkylrest Deformationsschwingung

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CCl₄



Signal (ppm)				Protonengruppe
n = 6	n = 8	n = 10	n = 12	
7,24 6,55-6,48 2,41, 2,35 2,28 2,0, 1,98 1,23 0,88, 0,78, 0,88	7,24 6,56-6,47 2,4, 2,33 2,26 1,2 0,87, 0,82, 0,77	7,24 6,61-6,52 2,4 2,04, 2,02 1,23 0,88	7,24 6,55-6,48 2,41, 2,35 2,27 2,0, 1,98 1,23 0,87, 0,78 0,88	COCl ₃ Singulett E Multiplett C Triplet D Dublett B Singulett A Triplet

UV-Spektrum:

in Methanol

n	6	8	10	12
$\lambda_{\max}$ (nm)	254	253	253	253

HPLC:

Gemessen bei 253 nm am UV-Detektor

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

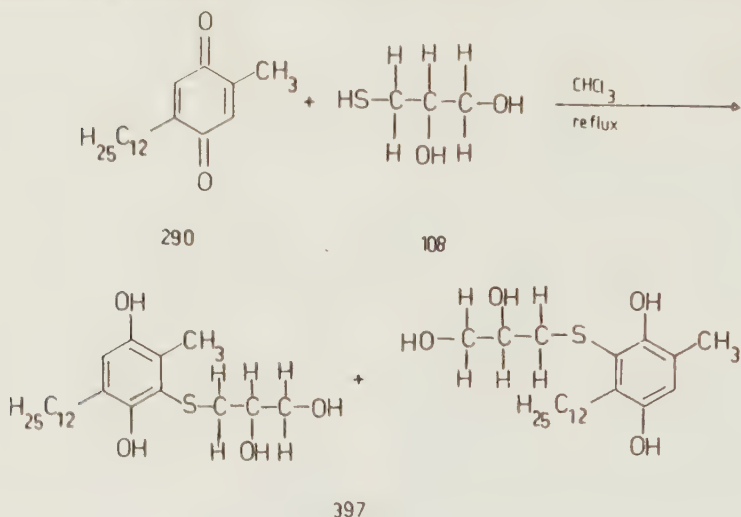
n	Retentionszeit	Intensität
6	Peak 1: 2,75 Minuten Peak 2: 3,05 Minuten Peak 3: 3,35 Minuten	13% 13% Hauptpeak
8	Peak 1: 2,6 Minuten Peak 2: 3,4 Minuten Peak 3: 3,9 Minuten Peak 4: 4,3 Minuten Peak 5: 8,3 Minuten	10% 30% 30% Hauptpeak 3%
10	Peak 1: 2,6 Minuten Peak 2: 4,4 Minuten Peak 3: 5,2 Minuten	4% 2% 2%
12	Peak 1: 6,0 Minuten Peak 2: 6,2 Minuten Peak 3: 6,5 Minuten	10% 10% Hauptpeak

Ergebnis:

Die Substanzen sind zum Teil noch stark verunreinigt. Durch Umkristallisieren können die Nebenpeaks eliminiert werden, ansonsten muß ein drittes Mal umkristallisiert werden.

4.4. Synthese von 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl-2-methyl-hydrochinon 20

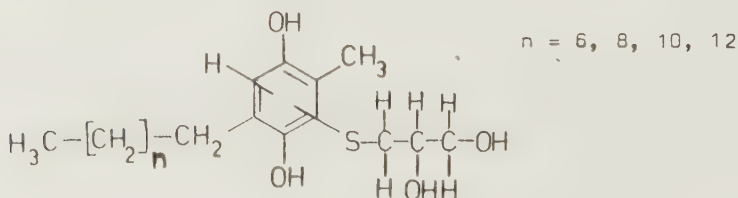
Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Durch nucleophile Substitution wird auch aus 9 ein Redoxensid. Die Ausbeute ist in der Regel fast quantitativ, es entsteht aber ein Gemisch aus beiden Isomeren.

Allgemeine Gesichtspunkte zu dieser Reaktion sind in 2.0. bereits dargelegt worden. Eine ausführliche Vorschrift findet sich im experimentellen Teil auf Seite 209.

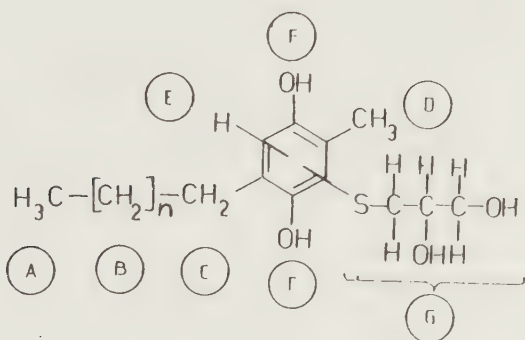
Folgende Verbindungen wurden synthetisiert und charakterisiert:



n	Ausbeute % d. Th.	m. p. (°C)	Elementaranalyse	
			Theorie	Gefunden
6	67,5	74-75	C: 63,13% H: 8,83% S: 9,36%	C: 62,50% H: 8,63% S: 9,83%
8	92,6	78-79	C: 64,83% H: 9,25% S: 8,65%	C: 64,65% H: 9,01% S: 8,75%
10	99,4	81-82	C: 66,29% H: 9,61% S: 8,04%	C: 65,86% H: 9,97% S: 8,07%
12	70	81-82	C: 67,56% H: 9,92% S: 7,52%	C: 67,28% H: 9,94% S: 8,35%

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: d₆-DMSO



Signale (ppm)		Protonengruppe	
n = 8	n = 10		
8,59-7,70	8,59-7,71	F	Multiplett
6,58, 6,44	6,58, 6,43	E	Singulett
6,0 - 3,3		G	schlecht aufgelöst
	5,28, 4,64	G	zwei sehr schlecht aufgelöste Signale
3,32	3,36	G	Singulett
2,71	2,73	C	Triplett (unscharf)
2,50	2,49	d ₆ -DMSO	
2,35, 2,26		D	1 großes, 1 kleines Singulett
	2,35, 2,26	D	1 kleines, 1 größeres Singulett
2,07, 1,99		D	1 kleines, 1 großes Singulett
	2,07, 1,99	D	1 großes, 1 kleines Singulett
1,24	1,23	B	Singulett
0,85	0,94, 0,84	A	Triplett
	0,74		

Aus dem Auftreten von zwei Signalen für E und von insgesamt vier Signalen für D läßt sich schließen, das das Thioglycerin sowohl an Ringposition 3, als auch an Ringposition 6 alternativ reagiert hat. Es liegt also ein Gemisch von zwei Isomeren vor.

IR-Spektrum:

in KBr

Fktl. Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
OH	3600-3100	OH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	2918, 2842	aliphatische Streckschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	1460, 1450	Deformationsschwingung der Alkylkette
OH-	1405	OH-Deformationsschwingung
C=O-	1082, 1070	C=O-Valenzschwingung
C-S	715	C-S-Streckschwingung
S-CH ₂ -R	635	

UV-Spektrum:

in Methanol

n	6	8	10	12
λ_{max} (nm)	307	309	320	310

HPLC: Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Fluens: Methanol 95%ig

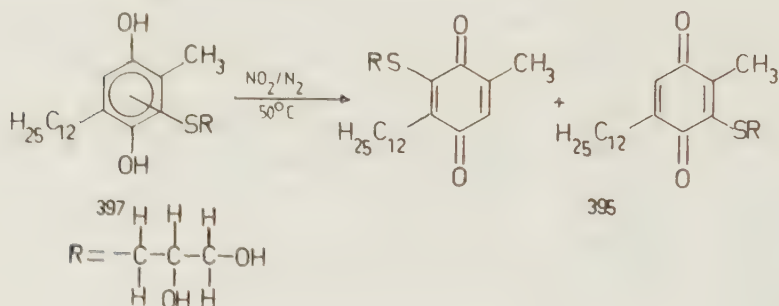
n	Retentionszeit	Intensität
6: $\lambda = 307$ nm	2,1 Minuten (zwei sehr nahe zusammen liegende Peaks)	2 Peaks etwa gleicher Intensität
8: $\lambda = 309$ nm	Peak 1: 2,35 Minuten Peak 2: 2,45 Minuten Peak 3: 2,90 Minuten	Hauptpeak 71,5% 3,5%
10: $\lambda = 320$ nm	2,7 Minuten	Hauptpeak
12: $\lambda = 310$ nm	Peak 1: 3,35 Minuten Peak 2: 3,56 Minuten	Hauptpeak 72,6%

Ergebnis:

Auch im HPLC ist zu erkennen, daß meist zwei Komponenten in der Substanz enthalten sind (vermutlich die beiden Isomeren).

4.5. 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl-2-methyl-
1,4-benzochinon 21

Reaktionsgleichung: (für Dodecylhomologes)



Zur Darstellung obigen Chinons aus dem entsprechenden Hydrochinon wurden verschiedene Oxidationsmethoden versucht.

Die Oxidation mit Ag_2O (analog der Oxidation in 2.2.1.) erwies sich, sowohl was die Ausbeute, als auch die Qualität des erhaltenen Chinons betrifft, als sehr unzuverlässig.

Ein schon erheblich besseres Ergebnis ist mit der nachfolgend beschriebenen Oxidation mit verdünnter Salpetersäure zu verzeichnen. Ist die Konzentration der dabei verwendeten Salpetersäure zu hoch, so erhält man mit steigender Konzentration zunehmend Zersetzungsprodukte, die sich nicht kristallisieren lassen und nicht identifiziert werden konnten. Ist die Konzentration der Salpetersäure zu gering (ab $2n \text{ HNO}_3$), so findet die Reaktion überhaupt nicht statt.

Mit Hilfe eines Tricks gelingt die Reaktion aber doch:

Man suspendiert das Hydrochinon in $1n \text{ HNO}_3$, deren Konzentration alleine nicht ausreicht, das Hydrochinon zu oxidieren. Dann suspendiert man einige Körnchen Hydrochinon in wenigen ml HNO_3 , deren Konzentration etwas größer als $2n$ ist. Nach einigen Minuten beginnt dieses Hydrochinon zu reagieren, und verfärbt sich leuch-

tend rot. Bei der Oxidation entsteht NO_2 , das sich an die Oberfläche des Hydrochinons anlegt. Die rote Suspension wird nun zu der größeren Menge Hydrochinon in 1n HNO_3 gegeben.

Nun läßt sich beobachten, wie weiße Hydrochinonpartikel, die sich in unmittelbarer Umgebung der roten Teilchen befinden, langsam eine rote Farbe annehmen. Offenbar genügen bereits geringe Mengen NO_2 an den roten Partikeln, um die Oxidation der Hauptmenge an Hydrochinon zu initiieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt sich im folgenden fortlaufend, d. h. die Farbe der Suspension wird zunehmend rötlicher.

Um mögliche Zersetzungsreaktionen durch eine lokale Anreicherung von NO_2 zu vermeiden, empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit kräftig durchzurühren.

Im Verlauf von 48-stündigem Stehen hellt sich das rote Produkt zunehmend ins Gelbe auf.

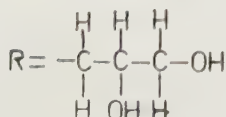
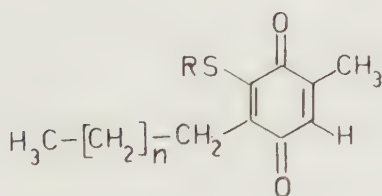
Nach dem Absaugen und gründlichem Nachwaschen mit Wasser kann das Produkt aus Ethanol/Wasser umkristallisiert werden.

Bei der folgenden fraktionierten Kristallisation isoliert man zunächst 9 (der Thioether ist demnach teilweise wieder abgespalten worden), dann im günstigen Fall nacheinander die beiden Isomeren des hydrophilierten Chinons.

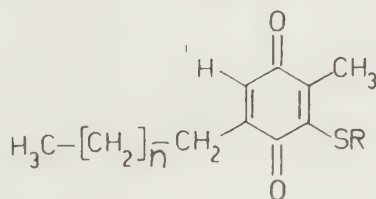
Ein praktisch gleichwertiges Verfahren besteht in der Oxidation mit einem Gemisch aus NO_2/N_2 , wie es in der Reaktionsgleichung und im experimentellen Teil auf Seite 211 beschrieben ist.

Folgende Verbindungen wurden hergestellt und charakterisiert:

A



B



n = 8, 10,

Für $n = 8$ konnte lediglich das Isomerengemisch A + B isoliert werden, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte.

n	Ausbeute (% d. Th.)	m. p. ($^{\circ}\text{C}$)	Elementaranalyse	
			Theorie	Gefunden
8	33	54	C: 65,18% H: 8,75% S: 8,70%	C: 65,86% H: 8,36% S: 9,29%
10 A	23%	56-57	C: 66,63% H: 9,15% S: 8,08%	C: 67,64% H: 8,83% S: 8,13%
B	12	96	C: 66,63% H: 9,15% S: 8,08%	C: 68,66% H: 9,06% S: 9,34%

Die Ausbeuten fielen deswegen so schlecht aus, weil ca. 30% 9 isoliert wurden. Die restliche isolierte Substanz setzte sich aus verschiedenen Anteilen eines Gemischs aus 9 und 21 zusammen, die nur mit erheblichem Zeitaufwand getrennt werden können.

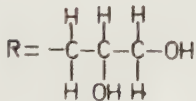
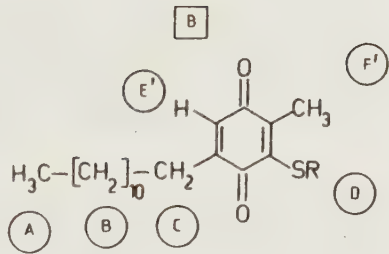
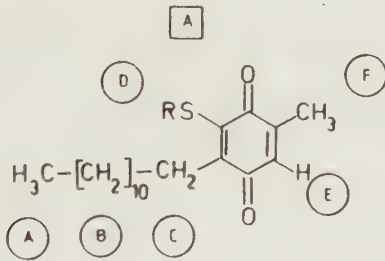
IR-Spektrum:

Die Spektren der beiden Isomeren unterscheiden sich erwartungsgemäß lediglich im Fingerprint-Bereich.

Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3600-3300	OH-Valenzschwingung alkoholisch
-CH ₂ -, -CH ₃	2850, 2920 2960	Streckschwingung der Alkylkette
Chinon -CH ₂ -, -CH ₃	1630, 1680 1470	aliphatische Deformations- schwingung
-S=CH ₂	1230	
-C-S-	715	C-S-Streckschwingung

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl₃



Signale (ppm)		Gruppe	
A	B		
7,26	7,26	CDCl ₃	Singulett
6,11, 6,09		E	Quartett
	6,14, 6,12 1,10	E'	Triplet
5,06 - 2,53	5,01-2,50	D	Multiplett
2,35 - 2,29	2,33-2,24	C	Triplet (sehr unscharf)
1,95 1,93		F	Dublett
	1,86	F'	Singulett
1,26	1,26	B	Singulett
0,88	0,88	A	Triplet (unscharf)

UV-Spektrum:

Lösungsmittel: Methanol 100%

max = 340 nm

HPLC:

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

Am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge: n=8: 227 nm

n=10: 340 nm

Retentionszeiten:

n	Retentionszeit	Intensität
8	1,1 Minuten	1,8%
	1,75 Minuten	2,5 %
	2,5 Minuten	5%
	2,95 Minuten	12%
	3,55 Minuten	11%
	3,80 Minuten	Hauptpeak
10 A	5,8 Minuten	15%
	5,4 Minuten	Hauptpeak
10 B	5,4 Minuten	18%
	5,8 Minuten	Hauptpeak

Bei den Isomeren für n = 10 sind noch 15% bzw. 18% des jeweils anderen Isomeren mit enthalten. Weitere Verunreinigungen sind nicht ersichtlich.

Bei der Verbindung für n = 8 sind noch Verunreinigungen enthalten. Bei einem der beiden größeren Nebenpeaks dürfte es sich um die isomere Verbindung handeln.

5.0. Synthese von 2,5,8-Trioxa-decan-8-thio-5-n-decyl-2-methyl-1,4-benzochinon 27

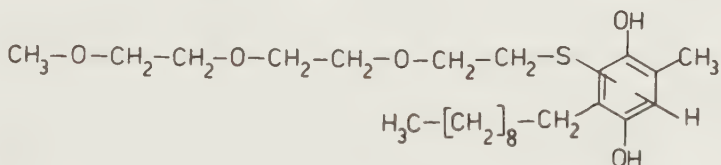
Die Möglichkeiten durch Substitution mit Thioglycerin an Alkylbenzochinonen eine hinreichende Hydrophilierung zu erreichen sind begrenzt, weil ein Substituent lediglich zwei Hydroxylgruppen trägt, und je nach Ausgangschinon lediglich zwei Substituenten angebracht werden können.

Als Substituenten mit variablen Hydrophilierungseigenschaften bieten sich Polyglykol-merkaptane an.

Das am leichtesten verfügbare Ausgangsprodukt ist 10-Hydroxy-2,5,8-trioxa-decan 23, das käuflich ist. Durch Umsetzung mit Thionylchlorid erhält man 10-Chlor-2,5,8-trioxa-decan 24.

Durch anschließende Umsetzung mit Thioharnstoff und Verseifung erhält man 10-Mercapto-2,5,8-trioxa-decan.

Dieses wird mit 5-n-Decyl-2-methyl-1,4-benzochinon 9 umgesetzt, um schließlich 27 zu erhalten:



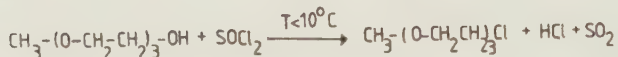
Die hydrophilen Eigenschaften sind durch die freien Elektronenpaare der Ethoxysauerstoffe bedingt. Die Hydrophilie kann durch Variation der Anzahl der Ethoxygruppen am Ausgangsprodukt 23 beliebig verändert werden.

Die erforderlichen Methyl-polyglykolether sind jedoch nicht käuflich, sondern müßten erst durch Ethoxylierung hergestellt werden. Dies war im Zeitraum dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Nachfolgend beschriebene Synthese kann jedoch als Prototyp für alle anderen Homologen gelten, die sich nur in der Anzahl der vorhandenen Ethoxygruppen unterscheiden würden, wenn auch bei höheren Kettenlängen mit Aufarbeitungsschwierigkeiten zu rechnen wäre.

5.1. Synthese von 10-Chlor-2,5,8-trioxa-decan 24

Reaktionsgleichung:



Die Vorschrift zu dieser Synthese findet sich im experimentellen Teil auf Seite 213.

Die Verbindung wurde wie folgt charakterisiert:

Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt (HV): 55°C

Ausbeute: 61,2% d. Th.

Elementaranalyse:

	<u>Theorie:</u>	<u>Gefunden:</u>
C:	46,05%	46,38%
H:	8,28%	8,99%

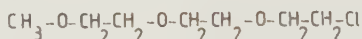
IR-Spektrum:

Fktl. Gruppen	Banden (cm ⁻¹)	Bemerkungen
-CH ₂ -, CH ₃ O-	2800-3000	C-O-Valenzschwingung
-C-O	1150	
-C-Cl	740	

Die OH-Valenzschwingung (Ausgangsprodukt) fehlt.

¹H-NMR-Spektrum:

ohne Lösungsmittel



Signale (ppm)

3,28

3,74-3,37

Protonengruppe

CH₃-O-

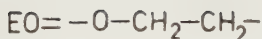
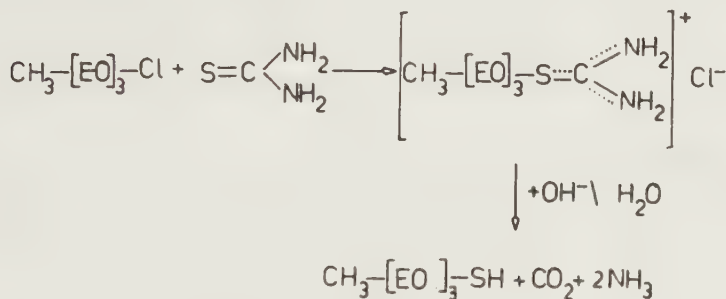
insgesamt 22 Signale, die nicht weiter interpretierbar sind.

Das beim Ausgangsprodukt bei 4,11, 4,09, 4,01 befindliche Triplet für OH- ist nicht mehr vorhanden.

5.2. Synthese von 10-Mercapto-2,5,8-trioxa-decan 26

Literatur: Herstellung von Mercaptanen (43) (44)

Reaktionsgleichung:



Die Vorschrift zu dieser Synthese findet sich im experimentellen Teil auf Seite 214.

Die Verbindung wurde wie folgt charakterisiert:

Farblose Flüssigkeit, Siedepunkt (HV): 63°C

Ausbeute:

62,8% d. Theorie

Elementaranalyse:

	<u>Theorie:</u>	<u>Gefunden:</u>
C:	46,64%	48,30%
H:	8,95%	7,94%
S:	17,78%	17,86%

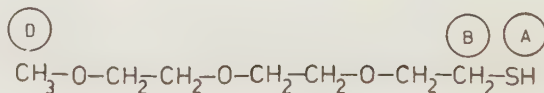
Mangels Substanz konnte die CH-Analyse leider nicht wiederholt werden. Der Wert für den Schwefelgehalt zeigt allerdings sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie.

IR-Spektrum:

<u>Fktl. Gruppen</u>	<u>Banden (cm⁻¹)</u>	<u>Bemerkungen</u>
-CH ₂ -, CH ₃ O-	2720-3000	
-SH	2550	S-H-Valenzschwingung (41) schwächer als OH, wird weniger durch H-Brücken beeinflusst
-C-O	1150	C-O-Valenzschwingung

¹H-NMR-Spektrum:

ohne Lösungsmittel

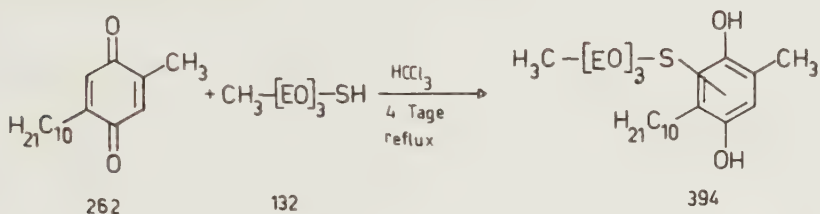


<u>Signale (ppm)</u>	<u>Protonengruppe</u>	
1,8, 1,7, 1,9	A	Triplett
2,53, 2,59, 2,65, 2,72	B	Quartett
3,28	D	Singulett

Die restlichen Protonen verteilen sich auf 16 weitere Signale zwischen 3,3 und 3,61 ppm auf. Die Integration des Spektrums stimmt sehr gut mit der Theorie überein.

5.3. Synthese von (2,5,8-trioxa-decan-10-thio)-5-n-decyl-2-methyl-1,4-benzochinon 27

Reaktionsgleichung:



Die Hauptschwierigkeit obiger Synthese liegt in der Aufreinigung des Rohproduktes, da die Substanz, wie die meisten Ethoxylate, flüssig und nicht destillierbar ist. Trotzdem konnte relativ sauberes Produkt isoliert werden. Man erhält wie bei 4.4. ein Isomerengemisch, wie aus dem NMR-Spektrum und dem HPLC ersichtlich ist.

Das Produkt ist ein gelbes, zähflüssiges Öl. Die Tensideigenschaften (HLB-Wert, Schäumen, Emulgatoreigenschaft) sind bereits vorhanden, wenn auch die Wasserlöslichkeit wegen der zu geringen Anzahl von Ethoxygruppen noch sehr gering ist.

Eine detaillierte Vorschrift zur Synthese findet sich im experimentellen Teile auf Seite 215.

Die Verbindung wurde folgendermaßen charakterisiert:

Ausbeute: 73% d. Th.

Elementaranalyse:

	<u>Theorie:</u>	<u>Gefunden:</u>
C:	65,12%	64,12%
H:	9,50%	9,42%
S:	7,24%	8,70%

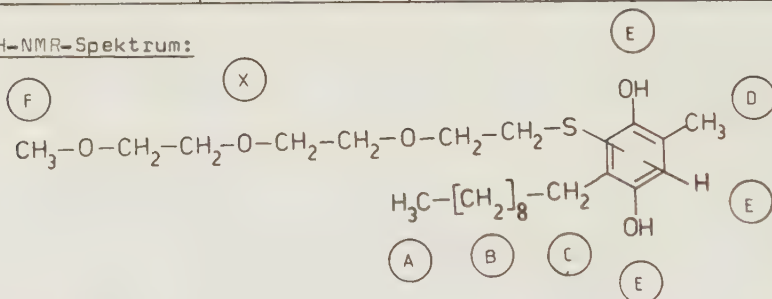
Der ungünstige Wert bei der Schwefelbestimmung ist auf experi-

mentelle Schwierigkeiten bei der Analyse zurückzuführen.

IR-Spektrum:

Fktl. Gruppen	Banden (ppm)	Bemerkungen
OH	3380	OH-Valenzschwingung
-CH ₂ -, -CH ₃	2850, 2920	aliphatische Streckschwingung
CH ₃ O-		
Benzolring	1585	
-CH ₂ -, CH ₃ -	1450	Deformationsschwingung der Alkylkette
C-O	1095	C-O-Valenzschwingung
C-S	715	C-S-Streckschwingung
S-CH ₂ -R	645	

¹H-NMR-Spektrum:



Signale (ppm)	Protonengruppe	
7,64-6,15	E	Multiplett, nicht weiter zu interpretieren. Integration: 3 Protonen
3,63	X	Singulett (unscharf)
3,36	F	Singulett
2,28	C	Triplett (unscharf)
2,27, 2,15	D	Singuletts
1,25	R	Singulett
0,87	A	Triplett

Die Tatsache, daß zwei Singulettts für D erscheinen, läßt wieder auf ein Isomerengemisch schließen. Die Integration des Spektrums stimmt sehr gut mit der Theorie überein.

UV-Spektrum:

in Methanol

$$\lambda_{\max} = 308 \text{ nm}$$

HPLC:

Eingestellte Wellenlänge: 308 nm

Säule: Shandon: ODS.

Hypersil (250/4,6mm)

Retentionszeit	Intensität
Peak 1: 2,45 Minuten	4%
Peak 2: 3,05 Minuten	50%
Peak 3: 3,15 Minuten	Hauptpeak
Peak 4: 3,35 Minuten	9%

Eluens:

Methanol 95%ig

Bei Peak 2 und 3 dürfte es sich um die beiden Isomeren des Produkts handeln.

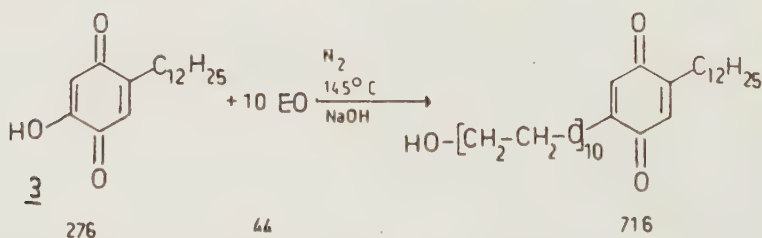
6.0. Allgemeines zur Umsetzung von Ethylenoxid mit Verbindungen mit beweglichem H-Atom

Bei der Umsetzung von Ethylenoxid mit Verbindungen mit beweglichem H-Atom, die gleichzeitig mit einer langkettigen Kohlenwasserstoffkette versehen sind, entstehen n-Alkyl-polyglycolether, die der Gruppe der nichtionogenen Tenside zuzuordnen sind.

Der Vorteil der nichtionogenen Tenside liegt darin, daß sie im alkalischen wie auch im sauren Medium gleichermaßen wirksam sind, und sich gegen Elektrolytzusätze als relativ unempfindlich erweisen.

Tenside auf Ethoxylatbasis werden durch Anlagern einer größeren Anzahl von Ethylenoxidmolekülen an Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettsäureamide, Amine, Thiole sowie CH-acide Verbindungen, die, um als Tensid wirken zu können, einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest enthalten müssen, synthetisiert.

Mit 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Chinon dargestellt, das durch das Vorhandensein der aciden OH-Gruppe am Chinonring ebenfalls zu einer Umsetzung mit Ethylenoxid geeignet scheint. Da an 3 bereits ein hydrophober Rest vorhanden ist, würde mit dem entstehenden Polyglycolether als Hydrophilteil somit ein nichtionisches Tensid mit Redoxeigenschaften entstehen:



Bei der Vorbereitung der Versuche zur Hydrophilierung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon hatten wir uns von Chemikern aus der Industrie beraten lassen, deren tägliche Aufgabe in der Ethoxylierung besteht. Nach einer allgemeinen Ansicht, sollte eine solche Hydrophilierungsreaktion keinerlei Probleme aufwerfen.

Die Erfahrungen der vorliegenden Arbeit haben jedoch gezeigt, daß solche Vorstellungen nicht haltbar sind, wie die im Folgenden

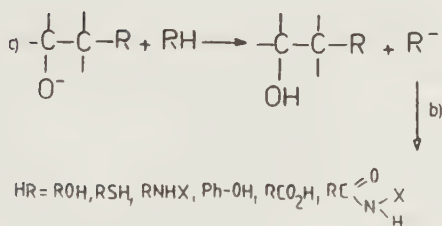
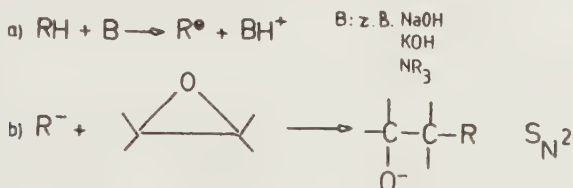
geschilderten Ergebnisse zeigen.

Die Ethoxylierung verläuft manchmal bereits ohne Mitwirkung eines Katalysators. Meist wird jedoch in Gegenwart saurer oder basischer Katalysatoren gearbeitet. Der Reaktionsmechanismus ist je nach Natur des angewandten Katalysators verschieden.

Basenkatalysierte Umsetzung (29)

Bei der basenkatalysierten Anlagerung von 1,2-Epoxiden an Verbindungen mit beweglichem H-Atom handelt es sich um eine nukleophile Substitutionsreaktion, die meist nach dem Schema der S_N2 -Reaktion verläuft.

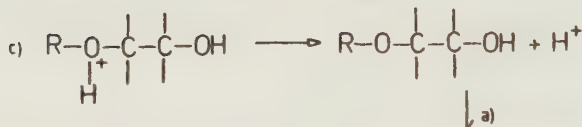
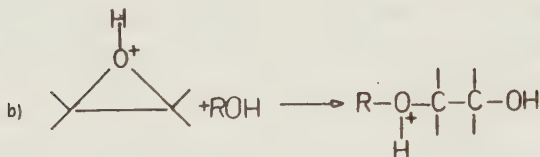
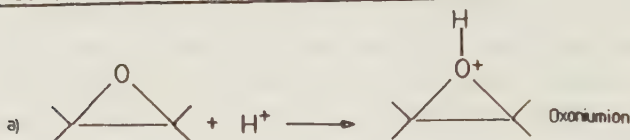
Das Anion addiert sich an das C-Atom mit der geringsten Elektrophilie. Die basenkatalysierte Ringöffnung des Ethylenoxids verläuft stets unter Walden'scher Umkehr an dem C-Atom, dessen Bindung mit dem Sauerstoff gelöst wird:



Säurekatalysierte Umsetzung (29)

Die säurekatalysierte Anlagerung von HX-Verbindungen an Ethylenoxid verläuft, ebenso wie die Anlagerung der Mineralsäuren, nach einem S_N1 -Mechanismus über ein Oxonium- und ein Carbeniumion, wobei der Epoxidring zwischen der am stärksten polarisierten C-O-Bindung aufgespalten wird. Die Ringöffnung bewirkt oft, aber keineswegs immer, Inversion an dem C-Atom, an dem die Ringöffnung erfolgt.

Mechanismus für die Anlagerung an ROH:



Katalys.: z.B. H_2SO_4 , BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4

Ein beiden Katalysatoren gemeinsames Charakteristikum besteht darin, daß sich das Edukt zunächst einheitlich mit einem Ethylenoxid (EO) umsetzt, bevor weiteres EO am entstandenen $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ reagieren kann. In der Realität findet man am Ende der Reaktion jedoch eine Verteilung auf verschiedene Kettenlängen, deren Breite durch Optimierung der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Katalysatortyp, Katalysatormenge) eingeengt werden kann.

Wägt man die Vorteile der Säurekatalyse gegen deren Nachteile ab, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Vorteile der Säurekatalyse

- a) Niedrigere Reaktionstemperatur: 30°C bis 80°C (statt 90 bis 200°C bei der Basenkatalyse).
- b) Das Produkt ist weniger verfärbt.

Nachteile der Säurekatalyse

- a) Weniger einheitliches Produkt
- b) Als Folge davon schlecht bestimmbarer Trübungspunkt
- c) Umlagerung von Ethylenoxid in Aldehyde, Ketone, Acetale.
- d) Als Nebenprodukt entsteht mehr Dioxan.

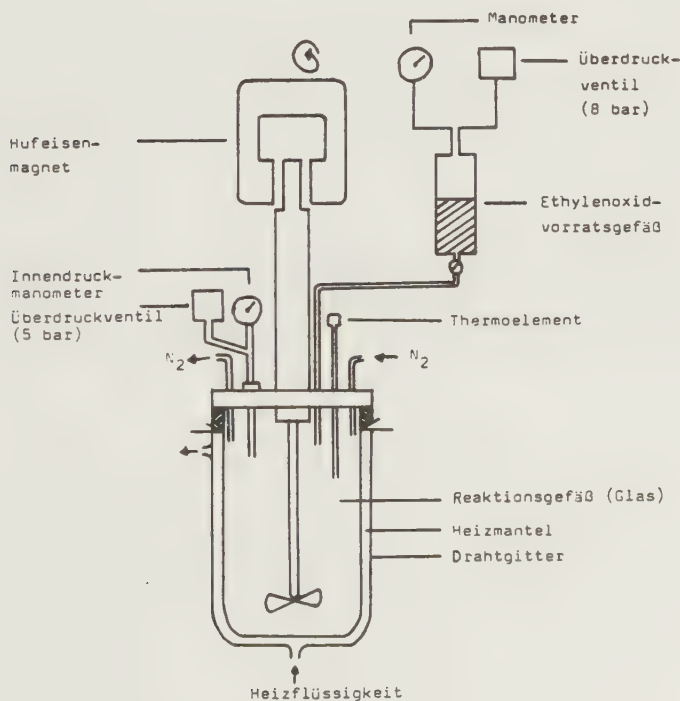
Unter Berücksichtigung obiger Gesichtspunkte schien die basenkatalysierte Umsetzung von EO mit 3 mehr Vorteile zu bieten,

weil:

- a) Möglichst einheitliches Produkt erwünscht ist.
- b) Aus 3 mit Basen leicht das für die Katalyse wichtige Salz entsteht.

6.1. Beschreibung und Bedienung des Ethoxylierungsautoklaven

Mit freundlicher Unterstützung der Fa. Hoechst AG konnte die Ethoxylierung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3 in deren Werk in Gendorf versucht werden. Die dort benützten Autoklaven lassen sich wie folgt skizzieren:



Das Reaktionsgefäß besteht aus einem Glasbecher, der ca. 11 Substanz aufnehmen kann. Dieser wird in die Apparatur eingebaut, indem er fest mit einem Metalldeckel verschraubt wird.

Durch diesen Metalldeckel werden druckfest durchgeführt:

1. Eine Rührwelle mit aufgeschraubtem magnetisierbarem Rotor. Die gesamte Rührwelle befindet sich im Druckraum. Außerhalb des Druckraumes rotiert ein Magnet. Zuzufolge magnetischer Kupplung laufen Rotor und Magnet synchron.
2. Eine Zuleitung zur Schleuse, in der das zu verarbeitende EO aufbewahrt wird. Das darin enthaltene EO steht unter einem Überdruck von 6 bar. Damit ist gewährleistet, daß in der Schleuse stets ein größerer Druck herrscht, als im Reaktionsgefäß. Die Schleuse selbst ist mit einem Überdruckventil gesichert, das sich bei 8 bar öffnet.
3. Eine Gaszufuhr, über die der Autoklav bestickstofft wird, und ein Gasventil, über das Überdruck abgelassen werden kann.
4. Ein Thermoelement für die Messung der Innentemperatur.
5. Ein Manometer für die Messung des Innendrucks. Dieser darf maximal 5 bar betragen. Sollte er größer werden, öffnet sich ein Überdruckventil.

Das Reaktionsgefäß ist von einem zweiten Behälter umgeben, der mit thermostatisiertem Triglykol geheizt wird. Dieser Behälter wiederum ist aus Sicherheitsgründen von einem Drahtnetz umgeben. Die ganze Apparatur steht in einem sehr gut belüfteten Kasten, dessen Deckel wegen der Explosionsgefahr wie eine Klappe konstruiert ist.

Die im Raum befindlichen elektrischen Geräte müssen explosionsgesichert sein. Diese umfangreichen Sicherheitsmaßnahmen sind deshalb erforderlich, weil EO mit Luft, aber auch mit Stickstoff, Kohlendioxid und anderen Gasen explosionsfähige Mischungen bildet. Der Explosionsbereich von Mischungen mit Luft liegt bei 2,7 bis 100 Volumprozent EO! Ein zündfähiges Gemisch kann bereits bei 429°C gezündet werden.

Der Vorgang der Ethoxylierung läßt sich wie folgt beschreiben:

Nachdem das Reaktionsgefäß in den Autoklaven eingebaut worden ist, wird es dreimal mit 5 bar Stickstoff (wasserfrei, sauerstofffrei) belastet und abwechselnd wieder entspannt. Das Reaktionsgefäß ist damit sauerstofffrei.

Dann wird die Reaktionsmischung mit dem Heizkreislauf auf Reaktionstemperatur gebracht.

Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird eine kleine Menge EO zugegeben und abgewartet, bis sich der Reaktionsbeginn durch Innentemperaturerhöhung und Innendruckverminderung anzeigt. Der Innendruck muß sinken, weil das dazugegebene, und bei gegebener Temperatur teilweise gasförmige EO (b. p. bei 1 bar: $10,6^{\circ}\text{C}$) verbraucht wird. Die Innentemperatur steigt an, weil die Reaktion mit einer Wärmeentwicklung von -2091 kJ/kg stark exotherm ist.

Um die Reaktion unter Kontrolle halten zu können, wird die Außentemperatur um 20°C erniedrigt.

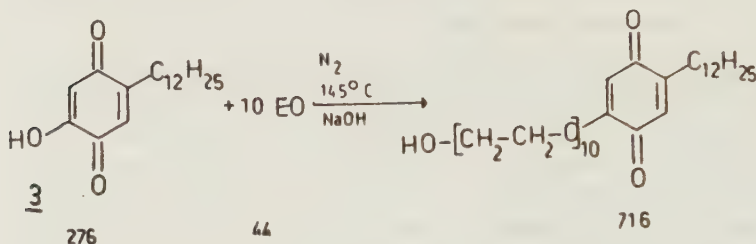
Die Zugabe des EO wird fortan so dosiert, daß die vorgegebene Reaktionstemperatur nicht wesentlich überschritten wird, und der Druck im Autoklaven 5 bar nicht übersteigt.

Nach Beendigung der EO-Zugabe läßt man noch zwei Stunden nachreagieren.

Die Reaktion wird durch Belüften des Druckgefäßes mit Stickstoff beendet. Nachdem überschüssiges Ethylenoxid im Vakuum entfernt wurde, kann durch Wägung festgestellt werden, wieviel $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ angelagert worden sind.

6.3. Ethoxylierung von 2-Dodecyl-5-hydroxy-benzochinon

Reaktionsgleichung:



Die Reaktion gestaltete sich, ganz im Gegensatz zum Erscheinungsbild von gut funktionierenden Reaktionen, als relativ träge.

Normalerweise kann das Fortschreiten der Reaktion an einer deutlichen Druckabnahme und Temperaturerhöhung gut beobachtet werden. Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 2-3 Stunden.

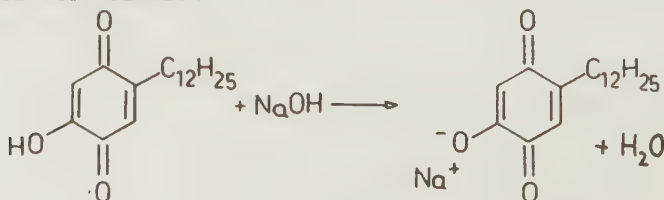
Bei obiger Reaktion setzte erste nach über drei Stunden und nach allmählicher Temperaturerhöhung auf 145°C ein sehr leichter Druckabfall von ca. 0,2 bar/h ein. Im Gegensatz zur Praxis bei der Ethoxylierung beschleunigte sich diese Druckabnahme nicht, sondern blieb über weitere zwölf Stunden konstant.

Die Auswaage des Reaktionsprodukts ergab eine Gewichtszunahme, die etwa der Reaktion mit zwei Ethylenoxidäquivalenten entsprechen würde, wobei aber zehn Äquivalente angeboten wurden.

Für diese Gewichtszunahme können jedoch mehrere Ursachen vermutet werden:

1. Umsetzung mit dem Hydroxychinon im gewünschten Sinn.

2. Das bei der Reaktion



in geringen Mengen entstandene H_2O kann mit EO zu Polyglykolen reagieren, und so die Gewichtszunahme hervorrufen.

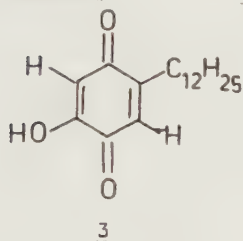
3. Gelöstes, nicht umgesetztes Ethylenoxid befindet sich noch in der Lösung.

4. Gewichtszunahme durch unerwünschte Nebenreaktionen am Edukt (z. B. Ringfragmentierungen).

Eine ausführliche Beschreibung der Ethoxylierung findet sich im experimentellen Teil auf Seite 216.

Elementaranalyse des entstandenen Produkts:

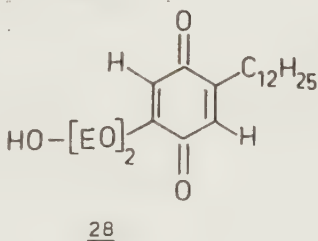
Theorie:



C: 73,93%

H: 9,65%

Theorie:



C: 69,42%

H: 9,54%

Gefunden:

C: 69,73%

H: 9,20%

Die Exaktheit der Analysenwerte allein läßt jedoch keine Schlüsse auf die Konstitution des Produktes zu, da z. B. entstandene Polyglykole die gleichen Analysenwerte liefern könnten.

Deshalb wurde versucht, durch Ausschütteln mit Ethyl-methylketon und wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung (30) eventuell vorhandene Polyglykole zu entfernen.

Eine erneute Elementaranalyse zeigte folgende Werte:

Theorie:

Gefunden:

C: 69,42%

70,88%

H: 9,54%

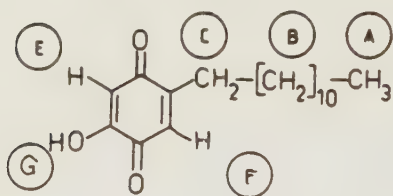
9,46%

Eigenschaften des Produkts:

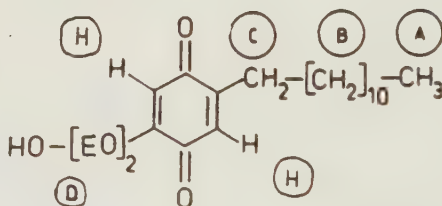
- rotbraunes, zähflüssiges Öl
- in Toluol gelöst, und mit Wasser geschüttelt, ergibt sich eine stabile Emulsion
- Nachweisreaktion auf Hydroxychinone: Bei Zugabe von NaOH zur ethanolischen Lösung von Hydroxychinon erhält man eine Farbänderung von gelb zu violett. Dieser Test verläuft beim Produkt negativ, es befindet sich also keine Hydroxylgruppe mehr am Chinonring.
- keine Reaktion zu Chinhydron bei Zugabe von Hydrochinon.

¹H-NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl₃



3



28

Signale (ppm)		Protonengruppe	
<u>3</u>	<u>28</u>		
0,88	0,88	A	Triplet
1,26	1,26	B	Singulett
2,45	2,45	C	Triplet
	3,3-4,5	D	2 flache, überlagerte Peaks
6,09		E	Singulett
6,59, 6,58, 6,56		F	Triplet
7,084		G	Singulett (breit)
	6,0-7,0	H	schlecht aufgelöster Buckel

Die Interpretation des Spektrums von 28 kann wegen schlechter Auflösung in wichtigen Ber. des Spektrums nicht als gesichert

angesehen werden.

IR-Spektrum:

Das IR-Spektrum des ethoxylierten Produktes ist sehr schlecht aufgelöst.

Fktl. Gruppen	Banden (cm^{-1})	Bemerkungen
-OH	3400	Sehr breite OH-Bande
-CH ₂ -, -CH ₃	2800-3000	Valenzschwingung der Alkylkette
	1800	
-C=O	1740, 1720	evtl. Chinonschwingung (ist aber normalerweise zu kleineren Wellenzahlen verschoben)
C=C	1600	evtl. -C=C- von Chinonstrukt.
-CH ₂ -, -CH ₃	1460	Deformationsschwingung der Alkylkette.

HPLC:

Verwendete Säule: Hypersil DDS (250/4,5 mm)
 Eluens: Methanol 95%ig
 Am UV-Detektor eingestellte Wellenlänge: 320 nm
 Fließgeschwindigkeit: 1,5 ml/min

Retentionszeit:

Peak 1: 3,85 Minuten Hauptpeak
 Peak 2: 4,6 Minuten 14% der Intensität des Hauptpeaks

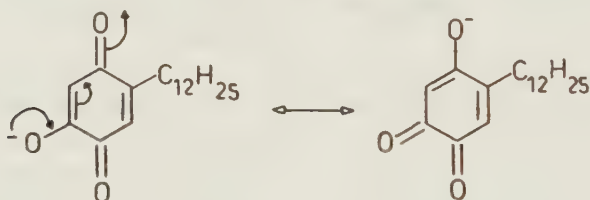
Im Spektrum sind weiterhin eine Vielzahl sehr unscharfer Peaks bis zu einer Retentionszeit von 16 Minuten vorhanden. Das Produkt ist also stark verunreinigt.

Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten lassen sich somit keine gesicherten Aussagen über die Konstitution des erhaltenen Produktes treffen. Sie legen vielmehr die Vermutung nahe, daß ein Substanzgemisch erhalten wurde.

6.4. Diskussion der Ethoxylierung

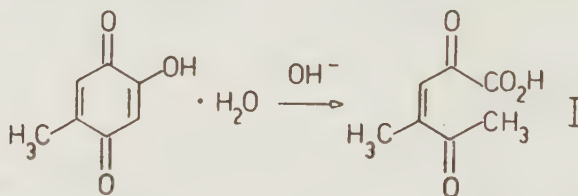
Als Grund für das Scheitern der Ethoxylierung können folgende Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden:

1. Thermische Zersetzung des Eduktes bei den angewandten Temperaturen von 120° – 145°C .
2. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe am Ausgangschinon ist nicht so ausgeprägt wie angenommen, weil sie sich durch Mesomerie auf zwei Stellen am Ring verteilt:

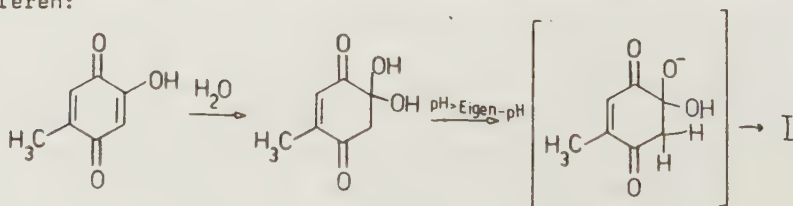


3. 2-Hydroxy-p-benzochinone erleiden beim Behandeln mit Alkali, oft unter überraschend milden Bedingungen, Ringöffnung unter Bildung von Dioxo-carbonsäuren (31).

Beispielsweise erhält man aus dem Hydrat des 2-Hydroxy-5-methyl-1,4-benzochinon mit 0,1n NaOH in 30 Minuten bei 20°C 2,5-Dioxo-4-methyl-hexen-(3)-säure in fast quantitativer Ausbeute:

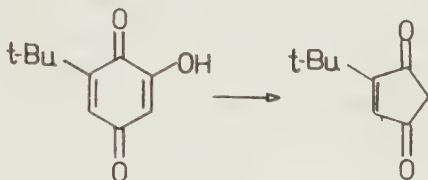


Für diese Reaktion läßt sich folgender Mechanismus formulieren:

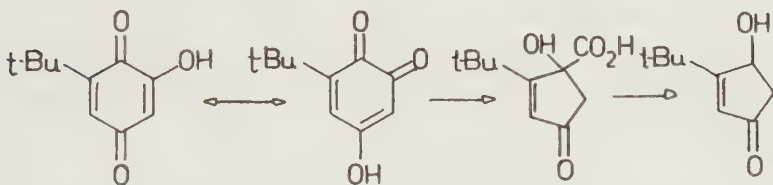


Alkylbehandlung von anderen Hydroxybenzochinonen führt oft zu weitaus komplizierteren Reaktionen.

Beispielsweise führt die Reaktion von 2-Hydroxy-6-*t*-butyl-1,4-benzochinon mit Alkali zu zahlreichen Produkten, wovon eines der einfachsten das Dion ist:



Reaktionsmechanismus:



Falls dieser Reaktionstyp auch bei 2-Hydroxy-5-*n*-dodecyl-1,4-benzochinon 3 möglich ist, kann eine alkalisch katalysierte Umsetzung mit Ethylenoxid überhaupt nicht stattfinden, weil das für den Reaktionsstart notwendige Chinonanon sich sehr frühzeitig zersetzen würde, und die Zersetzungsreaktion möglicherweise sogar Fogereaktionen an überschüssigem Chinon hervorrufen könnte.

7.0. Substitution an 2-Dodecyl-5-hydroxybenzochinon mit Epichlorhydrin

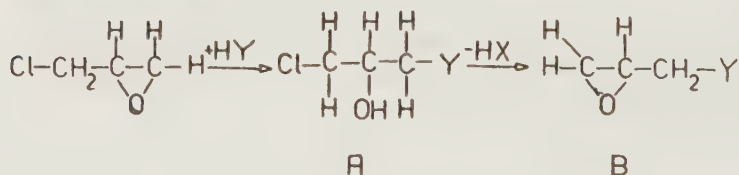
Wie im vorhergehenden Kapitel ausführlich dargelegt wurde, wollte die Umsetzung von 3 mit Ethylenoxid nicht auf Anhieb gelingen. Deshalb wurde nach einem anderen 1,2-Epoxid gesucht, an dem einerseits die geeigneten experimentellen Bedingungen (Temperatur, Katalysatortyp usw.) getestet werden konnten, das aber andererseits im Labor gut handhabbar sein sollte, und keinen so aufwendigen Autoklaven, wie er in Gendorf verwendet wird, erforderte. Außerdem sollte durch die Substitution eine Hydrophilisierung von 3 zum Redox tensid erreicht werden.

Diese Bedingungen erfüllt Epichlorhydrin in idealer Weise. Es ist bei Raumtemperatur flüssig und stabil, außerdem erhält der entstehende Substituent bei entsprechender Reaktionsführung zwei Hydroxylgruppen, die dem Produkt in Form eines Hydrophilteils Tensidcharakter geben könnten.

Der Reaktionsmechanismus ist identisch mit dem bei der Ethoxylierung.

Als Reaktionspartner des Epichlorhydrins kommen alle Substanzen mit beweglichen H-Atomen in Frage, alle Verbindungen also, die auch für die Ethoxylierung interessant sind.

Reaktionsgleichung:



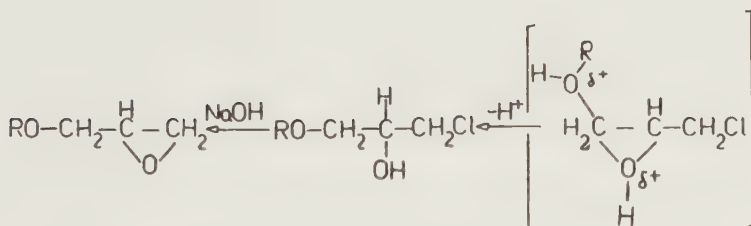
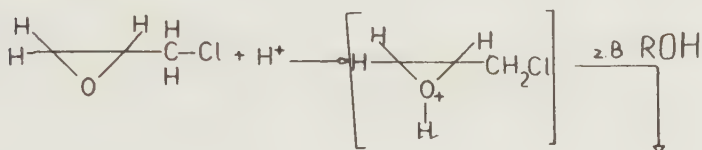
Y = -OR, -OOC-R, -SR, -NR₂ usw.

Mit sauren Katalysatoren entsteht zuerst A, das so isoliert werden kann, oder durch Behandlung mit Alkali zu B umgesetzt werden kann.

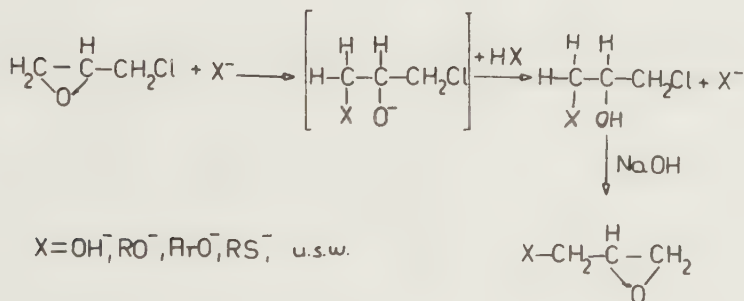
Bei Verwendung basischer Katalysatoren entsteht hingegen sofort B, ohne daß A isoliert werden kann.

Reaktionsmechanismus: (33) (34)

Säurekatalyse:



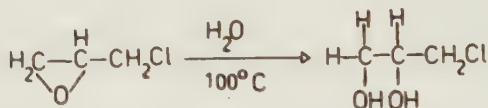
Basenkatalyse:



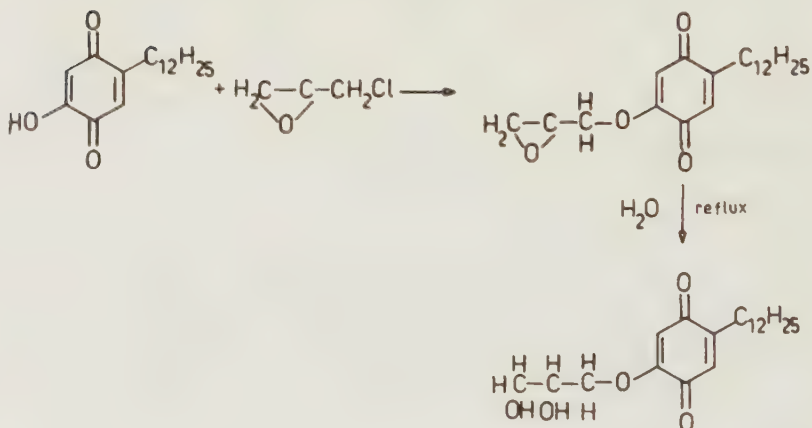
Hydrophilisierung am entstandenen Epoxid:

E. Forneau und auch andere Autoren haben gefunden, daß 1,2-Epoxide beim Rückflußkochen in Wasser in die entsprechenden 1,2-Diole übergehen (35).

Am Beispiel des Epichlorhydrins ist dies wie folgt zu formulieren:



Die Reaktion an 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-benzochinon würde also zu folgendem Produkt führen:



7.1. Alkalisch katalysierte Umsetzungen von Epichlorhydrin mit 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

Die basenkatalysierte Umsetzung von 3 mit Epichlorhydrin wurde in einer Vielzahl von Varianten mit NaOH (36), Triethylamin (37) und Pyridin als Katalysator versucht.

Eine Auswahl der versuchten Umsetzungen ist in detaillierterer Form im experimentellen Teil auf Seite 218 zu finden.

Die erwünschte Substanz konnte, auch nicht in geringer Menge, in keinem Fall isoliert werden. Es entstanden vielmehr schwarz-braune Öle oder Festkörper, die komplizierte Gemische darstellen dürften.

Bei Verwendung von geringen Mengen Katalysator konnte Ausgangschinon 3, bei größeren Mengen Katalysator, wie bei der Verwendung von Pyridin, das Salz der Ausgangsverbindung in verunreinigter Form isoliert werden.

Daher erschien es zweckmäßig, einige säurekatalysierte Umsetzungen zu versuchen.

7.2. Säurekatalysierte Umsetzungen von Epichlorhydrin mit 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

Die Umsetzungen wurden in Anlehnung an eine Patentvorschrift (38) der Cassella-Farbwerte, betreffend der Ethoxylierung von α - β -ungesättigter Carbonsäuren zu β -Hydroxyalkylestern durchgeführt.

Die im experimentellen Teil auf Seite 223 geschilderte Umsetzung wurde, um eine höhere Reaktionstemperatur zu ermöglichen, auch mit Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt.

Außerdem wurden die Reaktionsdauer und Katalysatormenge variiert. Es konnte jedoch in allen Fällen lediglich Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden.

Aus diesem Grunde mußte auch die säurekatalysierte Umsetzung aufgegeben werden.

7.3. Diskussion der Umsetzungen mit Epichlorhydrin

1) Säurekatalysiert:

Eine Umsetzung im gewünschten Sinne findet nicht statt. Es wurde hauptsächlich Ausgangssubstanz zurückgewonnen.

2) Basenkatalysiert:

Im Gegensatz zu vielen in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit phenolischer OH-Gruppe reagiert 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon mit Epichlorhydrin zu komplizierten Gemischen. Zur Erklärung müssen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

- a) Die in der Literatur für die Umsetzung von Phenolen angegebenen Ausbeuten sind nicht so gut wie sie scheinen. Das Reaktionsgemisch wird dort destillativ aufgetrennt, so daß das zum Teil in erheblichen Mengen wieder zurückgewonnene Ausgangsphenol bei der Berechnung der Ansatzgröße in Abzug gebracht werden kann. Außerdem kann meist auch das Reaktionsprodukt destillativ aufgereinigt werden. Die vorliegende Ausgangsverbindung kann ohne Zersetzung nicht destilliert werden. Eine präparative Trennungsmethode für das Gemisch konnte nicht gefunden werden.
- b) Wie bei der Ethoxylierung bereits ausgeführt, ist durch die Existenz zweier mesomerer Grenzformeln die Reaktivität an der Hydroxylgruppe nicht so stark ausgeprägt, wie zunächst angenommen (siehe 6.4.).
- c) Mögliche Ringfragmentierungsreaktionen durch die Einwirkung von Alkali, wie bei der Ethoxylierung ausführlich dargelegt (siehe 6.4.).

8.0. Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen hinsichtlich ihrer Tenseideigenschaften

8.1.0. Allgemeines zum HLB-Konzept

Der Tensidcharakter, und dementsprechend auch die Anwendung des Tensids, werden weitgehend durch die Ausgewogenheit des hydrophilen und des hydrophoben Molekülteils bestimmt. Eine exakte thermodynamische Kenngröße hierfür wäre die Freie Enthalpie für die Überführung eines Tensids aus der wäßrigen Phase in die organische Phase, bzw. der umgekehrte Wert, d. h.

$$\Delta G = \Delta H - RT \ln \frac{C_{\text{organisch}}}{C_{\text{wäßrig}}}$$

Praktisch ist dieser Wert jedoch nur schwierig zu bestimmen, weil sich gerade bei den interessanten Tensiden schon beim gelinden Durchmischen stabile Emulsionen bilden, welche sich zum Teil erst nach Jahren entmischen, und damit die Analyse zum Zeitproblem machen.

Gelegentlich wird neuerdings vorgeschlagen, das Verteilungsgleichgewicht des Tensids bei einer Temperatur oberhalb des Trübungspunktes einzustellen, und dann das System abzuschrecken.

Dieser Vorschlag ist jedoch wenig sinnvoll; der Trübungspunkt beruht auf der Differenz der Wechselwirkungen der polaren Gruppen untereinander und zwischen den Wassermolekülen und dem Tensid.

Daher stellen sich in der Regel in der Nähe des Trübungspunktes drastische Verschiebungen des Verteilungsgleichgewichtes ein.

Das Einfrieren eines solchen Zustandes würde für die Charakterisierung hydrophil/hydrophob bei Raumtemperatur kaum einen brauchbaren Beitrag liefern.

Erste Versuche zur Einführung von Emulgator-Kennzahlen stammen von Griffin (46), der das HLB-Konzept als empirische Größe eingeführt hat:

Der HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) soll eine Maßzahl für die Ausgewogenheit von hydrophilem und hydrophobem Molekülanteil des Tensids darstellen. Dabei wird versucht, den Tensidcharakter durch eine einzige Kennzahl zu charakterisieren.

Die Kennzahlsskala sollte so festgelegt werden, daß sie sinngemäß im Prinzip einer pH-Skala entspricht.

HLB = 7: Hydrophiler und hydrophober Molekülteil sind ausgeglichen. Der Tensidcharakter ist deshalb weniger deutlich ausgeprägt. Durch Adsorption an feste Oberflächen werden die Benetzungseigenschaften geändert.

Praktische Anwendung: Typische Netz- oder Umnetzmittel.

HLB < 7: Der hydrophobe Molekülanteil überwiegt. Man beobachtet eine starke Tensidanreicherung an der Grenzfläche Wasser/Luft und häufig eine bessere Löslichkeit in der organischen Phase als in der wäßrigen Phase.

HLB > 7: Der hydrophile Molekülanteil überwiegt. Die Kritische Mizellbildungskonzentration ist im allgemeinen wesentlich höher als bei Verbindungen mit HLB < 7; meistens in Wasser besser löslich als in der organischen Phase.

Griffin hat verschiedene, bekannte Emulgatoren (häufig Tween- und Span-Produkte⁺) nach Erfahrungswerten miteinander in Beziehung gesetzt. Nach den ihm bekannten Eigenschaften hat er diese Tenside in der HLB-Skala empirisch gegeneinander abgestuft. Aus dieser Skala wurde eine Inkrementenmethode entwickelt (46), aus welcher grob abzuschätzen sein soll, welchen Beitrag (Inkrement) bestimmte hydrophile und hydrophobe Gruppen zum HLB-Wert leisten.

Für HLB = 6 bis 10 sind die Anteile der hydrophoben und hydrophilen Molekülanteile in etwa ausgeglichen. Damit ist die Wasserlöslichkeit nicht mehr sehr gut, weil das Molekül durch einen gleich starken hydrophoben Rest aus dem Wasser herausgezogen wird. In diesem Bereich werden die Benetzungseigenschaften verbessert, wenn die Verbindungen auf einer Teilchenoberfläche adsorbiert sind.

⁺Span-Emulgatoren: Cyclische Sorbitanhydride, mit Fettsäuren verestert. Gruppe von stark lipophilen Emulgatoren.

Tween: Aus Span-Emulgatoren durch Ethoxylierung entstanden. Dadurch sind sie wesentlich hydrophiler als Span-Emulgatoren.

Hat man eine sehr hydrophobe Teilchenoberfläche, die von Wasser also nur schlecht benetzt wird, und gibt man einen Emulgator mit einem HLB-Wert von ca. 7 zu, dann zieht der hydrophobe Emulgator-teil auf der hydrophoben Oberfläche auf. Die hydrophilen Molekül-teile ermöglichen aber die Wasseradsorption auf der Oberfläche, wodurch diese nun von Wasser benetzt werden kann.

Hat man umgekehrt eine sehr hydrophile Oberfläche, dann haftet der hydrophile Teil des Emulgators darauf. Durch die hydrophoben Gruppen werden die Teilchen dann benetzbar für nichtwässrige Lösungsmittel. Emulgatoren mit HLB = 6 bis 10 stellen also typische Benetzungsmittel dar.

Liegt der HLB-Wert zwischen 3 und 6, so überwiegt der Wert des hydrophoben Molekülanteils. Als Konsequenz daraus sind solche Tenside zur Stabilisierung von Emulsionen geeignet, bei denen die kohärente Phase aus der organischen Phase besteht, in der Wassertröpfchen emulgiert sind (Wasser in Öl-Emulsionen).

Umgekehrt stabilisieren Emulgatoren mit HLB > 10 Emulsionen, bei denen die kohärente Phase aus der wässrigen Phase besteht, in der Öltröpfchen emulgiert sind (Öl in Wasser-Emulsionen).

Bei der Inkrementenmethode wird versucht, den einzelnen funktionellen Gruppen bestimmte Beiträge zum HLB-Wert zuzuordnen, so daß für eine bestimmte Verbindung nur die HLB-Werte der einzelnen Baugruppen aufaddiert werden müssen.

Vor allem für die Tween-Produkte findet man eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment. Allerdings wurden auch vorwiegend diese Emulgatoren von Griffin für die Ableitung des HLB-Wert-Konzepts verwendet.

Man findet aber häufig auch bei Emulgatoren, die nicht zur Ableitung der HLB-Skala verwendet wurden eine hinreichende Übereinstimmung von Theorie und Praxis.

Dieses HLB-Prinzip versagt in vielen praktischen Fällen. Besonders auffallend sind die folgenden Systeme:

- 1) Nach dem HLB-Konzept müßte z. B. ein n-Paraffin mit zwei Sulfonatgruppen ein besserer o/w-Emulgator sein, als mit nur eine Sulfonatgruppe. In der Praxis ist das Gegenteil der Fall.

- 2) Bei makromolekularen Tensiden.
- 3) Hydrophile und hydrophobe Gruppen haben ein unterschiedliches Temperaturverhalten, so daß die HLB-Werte nur bei definierten Temperaturen miteinander in Beziehung gesetzt werden können.
- 4) "Komplexbildung" in Tensidmischungen. Durch Wechselwirkungen zweier Tenside am Hydrophil- oder Hydrophobteil werden andere Eigenschaften hervorgerufen (nichtadditives Verhalten).
- 5) Geht man innerhalb einer homologen Reihe von gesättigten Alkylresten zu ungesättigten über, so erhält man deutliche Abweichungen.
- 6) Verschiedene homologe Reihen sind nur sehr bedingt miteinander vergleichbar.

8.1.1. Meßmethoden

Entsprechend dem empirischen Charakter gibt es keine absolute Meßmethode für den HLB-Wert. Dies ist verständlich, weil in seine Bewertung sehr komplexe Größen eingehen. Für die näherungsweise Bestimmung werden in der Literatur verschiedene Methoden vorgeschlagen. Sie alle liefern in der Praxis annähernd den gleichen Gang. Hinsichtlich der Absolutwerte ist dringend zu empfehlen, daß man bei der Bestimmung neuer Meßreihen über die Einbeziehung bekannter Tenside den Zusammenhang mit anderweitig bekannten Reihen knüpft.

Zu den Möglichkeiten einer differenzierten Charakterisierung gehören Trübungspunkt, relative Retentionszeiten in der Chromatographie, Spreitungsexperimente und Entmischungsphänomene.

- 1) Soweit eine Trübungstemperatur experimentell beobachtbar ist, steht diese in einem gewissen experimentellen Zusammenhang mit dem HLB-Wert.

Der Grund hierfür ist leicht verständlich: Die Trübungstemperatur hängt in der Regel mit dem Verlust von Solvatwasser, d. h. der Solvatationsenthalpie der hydrophilen Gruppen zusammen. Je höher diese Solvatationsenthalpie ist, d. h. je höher die Temperatur des Trübungspunktes liegt, desto gewichtiger ist der hydrophile Anteil.

2) Grenzflächenorientierung und Adsorptionsverhalten gegen unpolare, bzw. polare kleine Moleküle werden eingesetzt bei der Bestimmung des HLB-Wertes über die Retentionszeit in der Chromatographie.

Zur Messung der Retentionszeiten wird das zu untersuchende Tensid als Film auf den Träger aufgetragen, und das Verhältnis R der Retentionszeiten t von Ethanol und n-Hexan bestimmt:

$$R = \frac{t \text{ (EtOH)}}{t \text{ (n-Hexan)}}$$

n-Hexan zählt dabei als charakteristisch für einen hydrophoben Rest, EtOH als charakteristisch für eine weitgehend hydrophile Gruppe.

3) Messung der Spreitungsgeschwindigkeit:

Die wäßrige Lösung eines Emulgators wird mit einem Tropfen Ricinusöl versetzt. Dann wird gemessen, wie schnell das Öl auf die Oberfläche aufzieht. Zur weiteren Charakterisierung kann hier die Größe des gespreiteten Tropfens beobachtet werden.

4) Entmischung: Methode nach Greenwald (45)

Die Methode nach Greenwald geht letztendlich auf die Entmischung eines homogenen Systems in ein Zwei-Phasengemenge zurück. Sie ist experimentell besonders einfach in normierter Form durchzuführen. Deshalb wurde sie in der vorliegenden Arbeit angewendet. Sie bot die Möglichkeit, bekannte Tenside in einfacher Weise in einem Vergleich mit einzubeziehen.

Zur praktischen Durchführung werden in 15 ml eines Gemisches aus 96% Dioxan und 4% Benzol 0,5g des Tensids gelöst und mit destilliertem Wasser titriert. Beim Eintritt eines Wassertropfens in die vorgelegte Mischung tritt zunächst eine Trübung auf, die rasch wieder verschwindet. Gegen Ende der Titration bleibt auch nach dem Umschütteln eine schwache Trübung bestehen. Es wird nun noch solange weitertitriert, bis der einfallende Tropfen nicht mehr durch intensivere Trübung in seiner Umgebung sichtbar ist.

Dieses Verfahren liefert gut reproduzierbare Werte. Man stellt praktisch fest, wieviel Wasser in dem vom Tensid beeinflussten Gemisch noch löslich ist.

Um die Menge an verbrauchtem Wasser in ml (Wasserzahl) mit dem HLB-Wert korrelieren zu können, muß eine Eichgerade erstellt werden, in der ml Auslauf gegen den HLB-Wert der zum Eichen verwendeten, bekannten Tenside aufgetragen werden. Nun kann für jede verbrauchte Menge Wasser der zugehörige HLB-Wert abgelesen werden. Dabei sind jedoch die bereits erwähnten Einschränkungen (siehe 6.1.) zu beachten.

8.1.2. Experimentelle Ergebnisse

Der Zusammenhang zwischen dem HLB-Wert und dem titrierten Wasserwert wird über die experimentelle Eichreihe festgelegt. Dafür verwendet man zweckmäßigerweise Tensidlösungen mit Tensiden, welche möglichst allgemein verwendet werden.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige Eichwerte. Die für die Eichsubstanzen angegebenen HLB-Werte sind den Angaben der Atlas-Werke entnommen worden.

Substanz	Wasserzahl = HLB (ml)	
Span 60 (Fa. Nalko)	2,95	4,7
Tween 20 (Fa. Roth)	9,15	16,7
Tween 40 (")	7,55	16,6
Tween 60 (")	6,40	14,9
Laurylsulfat (Merck)	20,9	40

Mit diesen Werten läßt sich eine Geradengleichung aufstellen, mit deren Hilfe zu jeder Wasserzahl der entsprechende HLB-Wert errechnet werden kann.

Geradengleichung: $HLB = 1,88 \times \text{ml } H_2O + 0,89$ ($r = 0,997$)

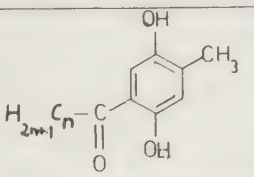
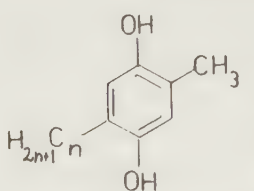
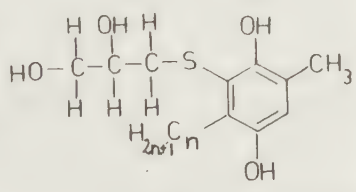
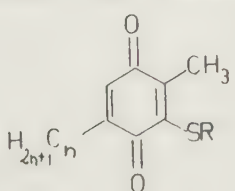
Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Soweit für eine Verbindungsklasse Substanzen mit verschiedenen Kettenlängen der Alkylkette vorliegen, wurde die Substanzbezeichnung mit einem Index versehen, der die Zahl der C-Atome der n-Alkylkette angibt.

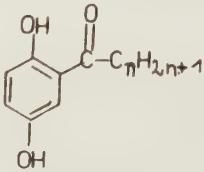
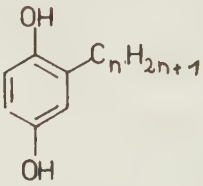
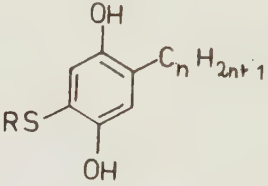
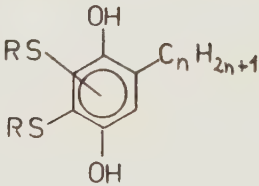
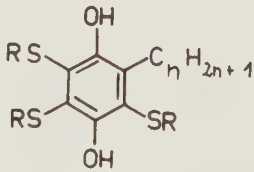
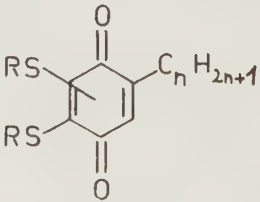
Substanzen, die in den geforderten 15 ml Lösungsmittel nicht löslich waren, wurden in 30 ml Lösungsmittel gelöst. Die erhaltene, etwa doppelt so hohe Wasserzahl muß halbiert, und dann mit dem Faktor 0,909 multipliziert werden. Dieser Eichfaktor wurde experimentell mit Hilfe gut löslicher Verbindungen bestimmt.

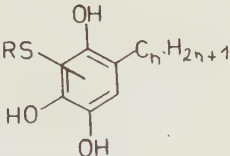
Die HLB-Werte wurden aus der Wasserzahl mit Hilfe der Eichgerade berechnet.

HLB-Werte der erhaltenen Verbindungen

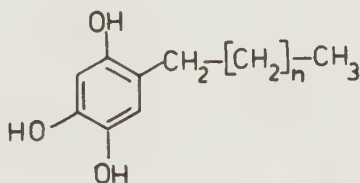
Tab. 2

Substanz	Wasserzahl (ml)	HLB	HLB/ $-(CH_2)_2^-$
$\frac{7}{8}$ $\frac{7}{10}$ $\frac{7}{12}$ $\frac{7}{14}$ 	8,36 7,37 6,60 6,11	16,6 14,7 13,3 12,4	1,9 1,4 0,9
$\frac{8}{8}$ $\frac{8}{10}$ $\frac{8}{12}$ $\frac{8}{14}$ 	8,60 7,65 6,80 6,15	17,5 15,3 13,7 12,4	2,2 1,6 1,3
$\frac{20}{8}$ $\frac{20}{10}$ $\frac{20}{12}$ $\frac{20}{14}$ 	12,3 10,80 9,65 8,70	23,1 20,3 18,1 16,4	2,8 2,2 1,7
$\frac{21}{10}$ $\frac{21}{12}$ 	6,20 5,5	12,5 11,2	1,3

$\frac{4}{10}$ $\frac{4}{12}$		7, 85 7, 4	14, 8 13, 9	0, 9
$\frac{5}{10}$ $\frac{5}{12}$		8, 2 7, 7	15, 4 14, 5	0, 9
$\frac{29}{12}$		13, 6	25, 6	
$\frac{16}{10}$ $\frac{16}{12}$		16, 3 15, 08	30, 6 28, 3	2, 3
$\frac{18}{12}$		12, 80	24, 9	
$\frac{17}{10}$ $\frac{17}{12}$		10, 25 9, 25	19, 3 17, 4	1, 9

$\frac{12}{14}$ $\frac{12}{14}$		12,30 10,90	23,1 20,5	2,6
------------------------------------	---	----------------	--------------	-----

Ergänzungshalber sind zusätzlich die in meiner Diplomarbeit (1) ermittelten HLB-Werte für 1,4,5-Trihydroxy-2-n-alkyl-benzol-homologe in Tab. 3 angegeben.



Tab. 3

n	Wasserzahl (ml)	HLB	HLB/- (CH ₂) ₂ -
6	12,9	24,2	
8	11,75	21,8	2,4
10	10,55	19,5	2,3
12	9,30	17,0	2,5
14	8,30	15,1	1,9
16	7,25	13,0	2,1

Diskussion der Ergebnisse

- 1) Innerhalb einer homologen Reihe wird der HLB-Wert erwartungsgemäß mit steigender n-Alkylkettenlänge kleiner. Das Inkrement für eine CH₂-Gruppe ist aber nicht konstant. Der Übergang von einem n-C₈- zu einem n-C₁₀-Rest bringt einen stärkeren Abfall, als der Übergang von einem n-C₁₂- auf einen n-C₁₄-Rest.

Die Differenz liegt bei 7 zwischen 1,8 und 0,9, bei 8 zwischen 2,2 und 1,2 und bei 20 zwischen 2,8 und 1,7.

Der Mittelwert für alle eigenen Verbindungen liegt bei 1,73/2 CH₂-Gruppen. Griffin hatte für die von ihm untersuchten Verbindungen ein Inkrement von 0,95/2 CH₂-Gruppen ermittelt, allerdings mit Verbindungen aus anderen homologen Reihen.

Verbindungen mit relativ kurzen Alkylketten, wie z. B. n-C₈- oder n-C₁₀-Verbindungen, hatte Griffin in seine Untersuchungen nicht mit einbezogen. Man könnte daher vermuten, daß man nicht mit einem konstanten Inkrement rechnen darf, sondern mit einem variablen Wert, der mit steigender n-Alkylkette asymptotisch auf 0,95/2 CH₂-Gruppen absinkt.

Gegen diese Deutung spricht die homologe Reihe der Tab. 3.

Bei ihr ist das Inkrement von n-C₈ bis n-C₁₈ praktisch konstant.

- 2) Der Vergleich der Reihen 7 und 8 zeigt, daß der Austausch einer Carbonylgruppe in α-Stellung zum Benzolring gegen eine Methylengruppe eine Erhöhung des HLB-Wertes hervorruft.

$$\Delta \text{HLB } (\underline{8}_8 - \underline{7}_8) = 0,9$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{8}_{10} - \underline{7}_{10}) = 0,6$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{8}_{12} - \underline{7}_{12}) = 0,4$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{8}_{14} - \underline{7}_{14}) = 0,0$$

Je länger der Alkylrest ist, desto geringer wird diese Erniedrigung. Bei der n-C₁₄-Verbindung macht sich der Ersatz der C=O-Gruppe überhaupt nicht bemerkbar.

Denselben Vergleich kann man zwischen den Verbindungen 4 und 5 ziehen:

$$\Delta \text{HLB } (\underline{5}_{10} - \underline{4}_{10}) = 0,6$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{5}_{12} - \underline{4}_{12}) = 0,5$$

3) Die Einführung eines Thioestes zur Hydrophilierung erhöht erwartungsgemäß den HLB-Wert, wie ein Vergleich der Reihe 8 - 20 zeigt:

$$\Delta \text{HLB} (\underline{20}_8 - \underline{8}_8) = 5,6$$

$$\Delta \text{HLB} (\underline{20}_{10} - \underline{8}_{10}) = 5,0$$

$$\Delta \text{HLB} (\underline{20}_{12} - \underline{8}_{12}) = 4,4$$

$$\Delta \text{HLB} (\underline{20}_{14} - \underline{8}_{14}) = 4,0$$

Überraschenderweise wird auch das Hydrophilierungseinkrement mit steigender Alkylkettenlänge kleiner. Offensichtlich sind in den hier untersuchten Verbindungsreihen Hydrophil- und Hydrophobwirkung der einzelnen Baugruppen stark gekoppelt.

Besonders deutlich zeigt sich dies, wenn man die Hydrophobie durch Wegnahme einer CH_3 -Gruppe am aromatischen Ring erniedrigt. In diesem Fall bringt ein Thioglycerin-ether-Rest einen fast doppelt so hohen Hydrophil-Beitrag wie ein Vergleich von 5₁₂ mit 29₂ zeigt. Das Inkrement für den Glycerinthio-ether wird $\Delta \text{HLB} (\underline{29}_{12} - \underline{5}_{12}) = 10,9$.

4) Die Einführung eines weiteren Thioglycerin-ethers wirkt sich weniger stark aus, als die Einführung des ersten Thioglycerin-ethers.

Durch Vergleich von 5 mit 16 erhält man den HLB-Anstieg nach dem Anfügen eines weiteren Glycerin-thio-ethers:

$$\Delta \text{HLB} (\underline{16}_{10} - \underline{5}_{10}) = 15,2$$

$$\Delta \text{HLB} (\underline{16}_{12} - \underline{5}_{12}) = 13,5$$

5) Der Vergleich der Meßwerte an den Reihen 20 und 21 zeigt auf, inwieweit sich Chinon- und Hydrochinonform des gleichen Moleküls unterscheiden:

$$\Delta \text{HLB} (\underline{20}_{10} - \underline{21}_{10}) = 7,8$$

$$\Delta \text{HLB} (\underline{20}_{12} - \underline{21}_{12}) = 6,7$$

Derselben Vergleich kann man zwischen 16 und 17 ziehen:

$$\Delta \text{HLB} (\underline{16}_{10} - \underline{17}_{10}) = 11,4$$

$$\Delta \text{HLB} (\underline{16}_{12} - \underline{17}_{12}) = 11,0$$

Die Hydrochinon-Form ist erwartungsgemäß deutlich hydrophiler als das entsprechende Chinon. Für den Übergang Hydrochinon/Chinon kann man aber kein konstantes Inkrement angeben. Der hydrophile Charakter wird offensichtlich durch die Reduktion umso stärker

je hydrophiler das Gesamtmolekül bereits ist. Dementsprechend ist die HLB-Zunahme bei den Verbindungen mit zwei Thioglycerin-Resten wesentlich größer als bei den Verbindungen, die nur einen Thioglycerinrest enthalten.

6) Aus dem Vergleich von $\underline{12}_{12}$ mit $\underline{29}_{12}$ ist ersichtlich, daß eine Hydroxylgruppe am aromatischen Ring den HLB-Wert merkwürdigerweise um 2,4 erniedrigt. Man würde zunächst erwarten, daß der Wert größer wird, weil die zusätzliche phenolische OH-Gruppe die Hydrophilie erhöht.

Ob dies mit günstigen Möglichkeiten zur intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zusammenhängt, kann aus dem vorliegenden Material nicht sicher bewiesen werden.

7) Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die gemessenen HLB-Werte sich durch Inkrementaddition nicht befriedigend berechnen lassen. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich des Einflusses einer CH_3 -Gruppe am aromatischen Ring:

$$\Delta \text{HLB } (\underline{4}_{10} - \underline{7}_{10}) = 0,1$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{4}_{12} - \underline{7}_{12}) = 0,6$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{5}_{10} - \underline{8}_{10}) = 0,1$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{5}_{12} - \underline{8}_{12}) = 0,7$$

$$\Delta \text{HLB } (\underline{29}_{12} - \underline{20}_{12}) = 7,5$$

9. Die Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)

Löst man Tensid in Wasser, so liegen die Tensidmoleküle bei kleinen Konzentrationen als einzelne, frei bewegliche kinetische Einheiten in der Lösung vor.

Die hydrophoben Reste des Tensids stören selbstverständlich die Wasserstruktur. Zur Minimalisierung der Störung werden diese Moleküle in die Grenzfläche flüssig/gasförmig verdrängt, d. h. sie sind grenzflächenaktiv. Praktisch bedeutet das, daß die Grenzflächenspannung Lösung/Gasphase (Luft) erniedrigt wird.

Erhöht man die Tensidkonzentration, so wird mehr Tensid in der Grenzfläche angereichert. Die Oberflächenspannung wird dementsprechend noch weiter erniedrigt.

Erhöht man die Tensidkonzentration noch weiter, so ist schließlich die Wasseroberfläche mit Tensid voll besetzt. Weitere Tensidzugabe kann deshalb die Oberflächenspannung nicht noch weiter erniedrigen. Auch die Volumphase kann keine individuell gelösten Tensidmoleküle mehr aufnehmen. Es tritt ein Assoziationsgleichgewicht in Wirkung.

Praktisch bedeutet dies, daß die Moleküle, welche durch ihren hydrophoben Rest die Ausbildung der normalen Flüssigkeitsstruktur stören, in Mikrobereichen aggregiert werden. Diese Mikrobereiche mit massiver Anreicherung von Tensidmolekülen im Inneren der Volumphase bezeichnet man als Mizellen.

Im einfachsten und häufigsten Fall entstehen Kugelmizellen. Die Tensidmoleküle lagern sich derart zusammen, daß die hydrophoben Reste in das Innere einer Kugel ragen, und somit eine minimale Wechselwirkung mit dem Wasser besteht. Die hydrophilen Gruppen befinden sich an der Oberfläche der Kugel. Die Konzentration, bei der sich Mizellen zu bilden beginnen, wird als Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bezeichnet.

Die Mizellen haben keine einheitliche Größe. Man kann sie durch die mittlere Aggregationszahl und die Mindestaggregationszahl charakterisieren. Erhöht man die Tensidkonzentration im wäßrigen System über die cmc hinaus, so erhöht sich die Zahl der Mizellen. Ihre Größe bleibt in den meisten Fällen unverändert.

Die einzelnen Kugelmizellen sind selbständige kinetische Einheiten, deren mittlere Lebensdauer meist zwischen 100 und 1 msec liegt.

Es handelt sich nicht um statische Einheiten; die mittlere Verweildauer eines einzelnen Tensidmoleküls in der Mizelle liegt in der Größenordnung von 1 bis 100 μ sec.

Mit zunehmender Mizellkonzentration setzt eine starke Wechselwirkung der Mizellen untereinander ein. Die Viskosität des Systems steigt stark an. Je nach der Molekülgestalt des Tensids wird bei einer unterschiedlichen Konzentration die Wechselwirkung so stark, daß Kugelmizellen zu Zylindermizellen oder Fadenzellen (Geldroffenform) aggregieren.

Bei noch weiterer Konzentrationserhöhung nimmt die Zahl der Fadenzellen zu, und es entstehen häufig hochviskose, gelartige Systeme; bei einer weiteren kritischen Konzentration fließen die Zylindermizellen schließlich zu lamellaren Mizellen zusammen. Ordnen sich solche lamellaren Mizellen übereinander an, so spricht man von einem flüssig-kristallinen Zustand.

Der Existenzbereich von Kugelmizellen, Zylindermizellen und lamellaren Mizellen hängt sehr stark von der Molekülgestalt des jeweiligen Tensids ab. Es gibt Fälle, in denen die Kugelmizellen über einen weiten Konzentrationsbereich stabil sind, die Zylindermizellen dagegen nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich. Bei weniger genauen Untersuchungen entsteht dann der Eindruck, daß die Kugelmizellen direkt in lamellare Mizellen übergehen. Man kennt aber auch den entgegengesetzten Fall, daß der Existenzbereich der Kugelmizellen und der Zylindermizellen äußerst klein ist, und sich anscheinend sofort lamellare Mizellen bilden, wie z. B. mit Distearyl-dimethyl-ammonium-Kationtensid.

In manchen Fällen ändert sich im Bereich der Kugelmizellen die Oberflächenspannung noch geringfügig bis zum Übergang in Zylindermizellen. In solchen Fällen kann man eine zweite cmc definieren.

9.2.1. Meßmethoden für die cmc

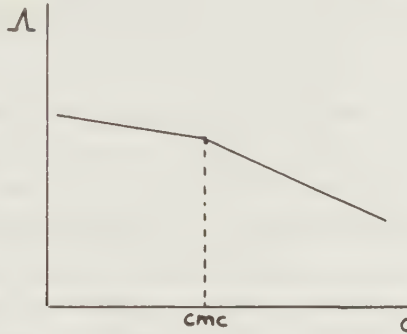
In der Literatur (47) wird eine Vielzahl von Meßmethoden verwendet. An dieser Stelle sollen lediglich zwei davon angesprochen werden:

1) Leitfähigkeitsmessung

Trägt man bei ionischen Tensiden die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Tensidkonzentration auf, so beobachtet man eine abrupte Änderung von Λ ab dem Erreichen der cmc. Dies ist auf die verschiedene Beweglichkeit der Ionen im monomeren und im Mizellzustand zurückzuführen.

Kurvencharakteristik:

Abb. 1



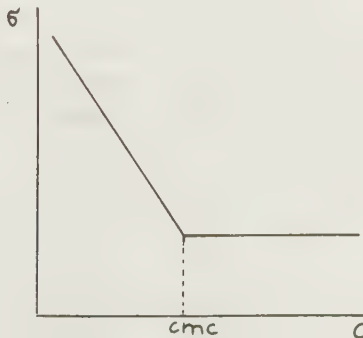
2) Messung der Oberflächenspannung

Trägt man die Oberflächenspannung gegen die Tensidkonzentration auf, so beobachtet man mit steigender Konzentration zunächst eine lineare Verminderung der Oberflächenspannung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Konzentration des Tensids an der Flüssigkeitsoberfläche zunimmt.

Ab der kritischen Mizellbildungskonzentration bleibt die Oberflächenspannung nahezu konstant. Aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden ergibt sich die cmc.

Kurvencharakteristik:

Abb. 2



Die idealen Verhältnisse wie in der Abb. 2 findet man in der Praxis nur selten. Sehr häufig treten Zusammenhänge wie in der Abb. 3 auf. Statt eines scharfen Schnittpunktes beobachtet man einen allmählichen Übergang. Manche Autoren sprechen hier von einer Prä Mizellbildung. Der Begriff Prä Mizelle ist aber nicht genau definiert. Zu einem ähnlichen Ergebnis käme man mit der Annahme, daß die Mizellgröße mit steigender Tensidkonzentration zunächst etwas ansteigt, und erst ab einer bestimmten Größe konstant bleibt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die cmc mit Hilfe der Oberflächenspannung ermittelt. Diese läßt sich mit mehreren Methoden ermitteln. Zwei davon sollen näher beschrieben werden:

a) Messung mit einem Tensiometer nach Lacomte du Noüy (48)

Bei dieser Meßmethode wird ein Platin/Iridiumring genau in die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht. Dieser Ring ist an einer Torsionswaage aufgehängt. Durch Drehen einer Schraube, die mit einer Noniusskala verbunden ist, wird der Torsionsdraht gedreht. Dadurch wird ein Zug auf den Ring ausgeübt, so daß sich dieser gegen die Kraft der Oberflächenspannung aus der Flüssigkeitsoberfläche herausbewegt. Die jeweils ausgeübte Kraft kann direkt an der Noniusskala abgelesen werden (Einheit: dyn/cm bzw. N/m). Beim Herausziehen zieht der Ring einen zylinderförmigen Flüssigkeitsfilm hoch.

Bei Erhöhung des Zugs an dem Ring reißt dieser Film ab, und der Ring schnell nach oben. Die in diesem Moment eingestellte Kraft entspricht der Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Da die Oberflächenspannung temperaturabhängig ist, steht das die Meßflüssigkeit enthaltende Gefäß auf einer termostatisierbaren Unterlage.

Normalerweise wird das Tensid in steigenden Konzentrationen in reinem Wasser gelöst. Da die zu messenden Tenside jedoch zu wasserunlöslich sind, wurden sie in 10 ml Ethanol gelöst, und

unter Rühren zu 500 ml Wasser gegeben. Im günstigen Fall blieb es dort in Lösung, in einigen Fällen kristallisierte es jedoch nach einiger Zeit wieder aus.

Die so zubereitete Lösung mußte dann jeweils 30 Minuten stehen, bis die Messung reproduzierbare Werte lieferte.

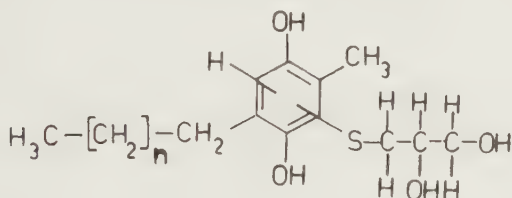
b) Messung mit einem Stalagmeter (49), (48)

Die Tensidhaltige Lösung wird aus einem Vorratsbehälter definierten Volumens durch eine sich anschließende Kapillare getropft. Mit sinkender Oberflächenspannung steigt die Anzahl der gebildeten Tropfen bei gleichem Gesamtvolumen.

9.2.2. Experimentelle Ergebnisse

Nachfolgende Ergebnisse wurden durch Messung der Oberflächenspannung mit dem Tensiometer erhalten:

a)



20

Für $n = 10$: 20₁₀

Tab. 5

mg Substanz/l H ₂ O	OF-Spannung (N/m)
0,6	62,2 × 10 ⁻³
1,6	57,4 × 10 ⁻³
2,4	49 × 10 ⁻³
3,6	43 × 10 ⁻³
5,2	40,1 × 10 ⁻³
6,6	39,3 × 10 ⁻³
11	36,4 × 10 ⁻³
19,6	36,3 × 10 ⁻³
28,6	36,3 × 10 ⁻³

Geradengleichung:

$$x = - 6,67 \times \text{mg} + 66,58$$

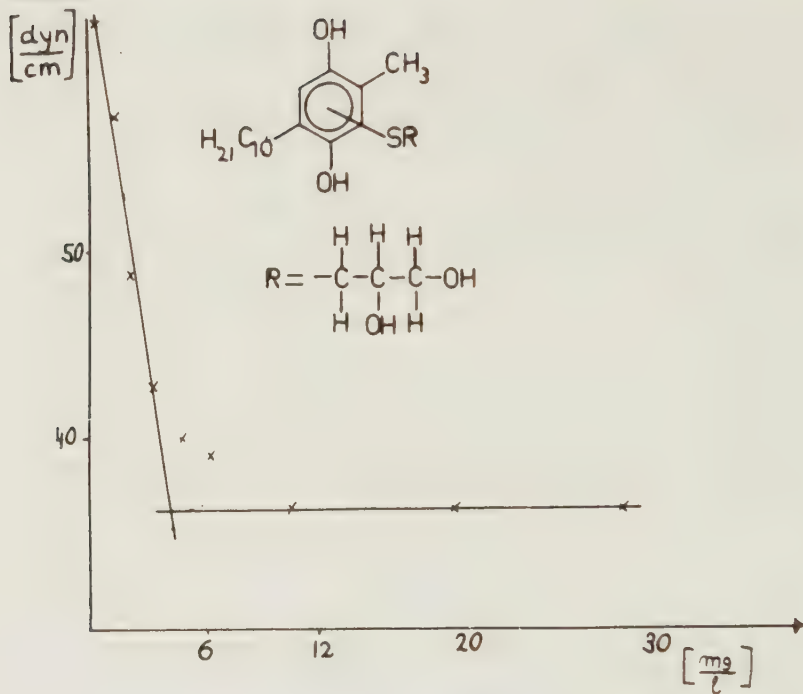
$$r^2 = 0,99$$

Geradengleichung:

$$x = - 0,00572 \times \text{mg} + 51,64$$

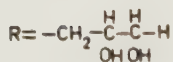
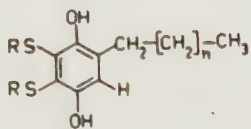
$$r^2 = 0,74$$

Abb. 3



Nach Umrechnung von mg/l in Mol/l ergibt sich eine cmc von $1,214 \times 10^{-5}$ Mol/l.

b)



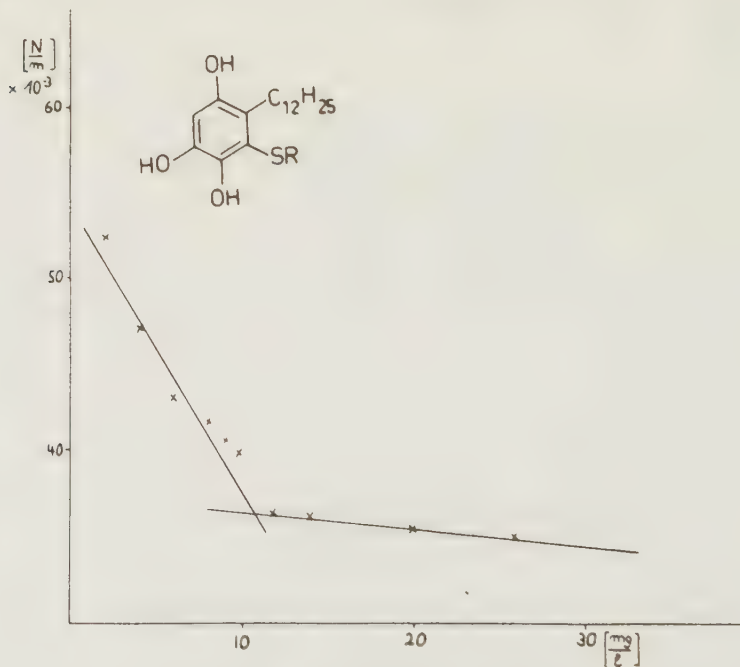
c) Für 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-dodecyl-5-hydroxy-hydrochinon

Tab. 8:

12 12

mg Substanz/l Wasser	OF-Spannung (N/m)	
2	$52,4 \times 10^{-3}$	Geradengleichung $x = -1,56 \cdot \text{mg} + 54,05$ $r^2 = 0,93$
4	$46,9 \times 10^{-3}$	
6	$42,9 \times 10^{-3}$	
8	$41,6 \times 10^{-3}$	
9	$40,5 \times 10^{-3}$	
9,8	$39,8 \times 10^{-3}$	Geradengleichung $x = -0,1056 \cdot \text{mg} + 37,5$ $r^2 = 0,99$
11,8	$36,3 \times 10^{-3}$	
14	36×10^{-3}	
20	$35,3 \times 10^{-3}$	
26	$34,8 \times 10^{-3}$	

Abb. 3



Nach Umrechnung von mg/l auf Mol/l ergibt sich eine cmc von $2,73 \times 10^{-5}$ Mol/l.

mg Substanz/l Wasser	OF-Spannung (N/m)
2,1	$60,9 \times 10^{-3}$
5,26	$54,3 \times 10^{-3}$
5,56	$46,8 \times 10^{-3}$
7,78	$44,3 \times 10^{-3}$
8,48	$39,0 \times 10^{-3}$
11,49	$38,6 \times 10^{-3}$
12,18	$36,7 \times 10^{-3}$
15,82	$32,4 \times 10^{-3}$
16,32	$35,0 \times 10^{-3}$
19,2	$31,1 \times 10^{-3}$
26,26	$32,2 \times 10^{-3}$
32,76	$31,3 \times 10^{-3}$
41,28	$30,9 \times 10^{-3}$

Geradengleichung:
 $x = -3,281 \cdot \text{mg} + 68,21$
 $r^2 = 0,91$

Geradengleichung:
 $x = -0,078 \cdot \text{mg} + 34,06$
 $r^2 = 0,93$

Abb. 4

$\left[\frac{\eta}{c} \right] \times 10^{-3}$

60

50

40

10 20 30 40 $\left[\frac{\text{mg}}{\rho} \right]$

CCCCCCCCCCCCC1C(=O)C(SR)C(=O)C(O)C1=O

Substituent	$\left[\frac{\text{mg}}{\rho} \right]$	$\left[\frac{\eta}{c} \right] \times 10^{-3}$
SR	5	59
	6	55
	7	45
	8	45
	9	39
	11	38
C ₁₂ H ₂₅	12	36
	15	34
	18	33
	23	32
	27	32
	33	31
	40	30

Nach Umrechnung von mg/l auf Mol/l ergibt sich eine cmc von $2,613 \times 10^{-5}$ Mol/l.

e) 20₈ (Nach der auf Seite 143 angegebenen Formel: $n = 6$)

Tab. 4

mg Substanz/l H ₂ O	OF-Spannung (N/m)
2	63 $\times 10^{-3}$
4	58,8 $\times 10^{-3}$
6,4	58,2 $\times 10^{-3}$
8	55,7 $\times 10^{-3}$
10	52,5 $\times 10^{-3}$
12	50 $\times 10^{-3}$
14	47,4 $\times 10^{-3}$
16	47,2 $\times 10^{-3}$
22	44,9 $\times 10^{-3}$
27	43,7 $\times 10^{-3}$
30	42,8 $\times 10^{-3}$
41	39,3 $\times 10^{-3}$

Geradengleichung:

$$x = -1,42 \cdot \text{mg} + 67,07$$

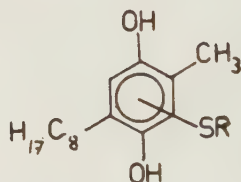
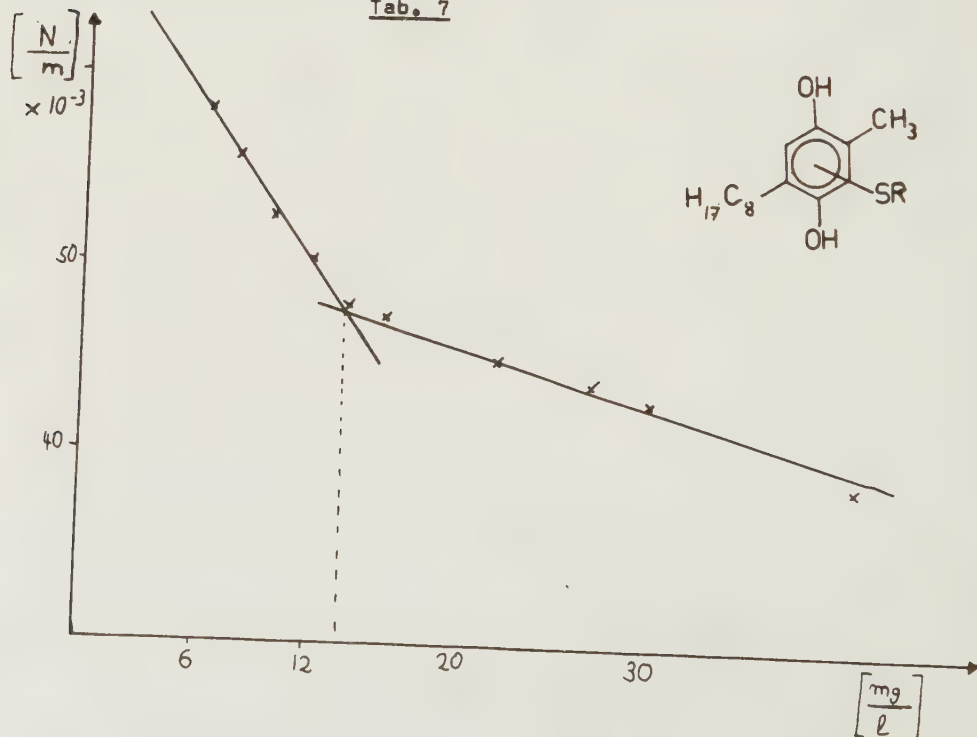
$$r^2 = 0,99$$

Geradengleichung:

$$x = -0,3 \cdot \text{mg} + 51,64$$

$$r^2 = 0,99$$

Tab. 7

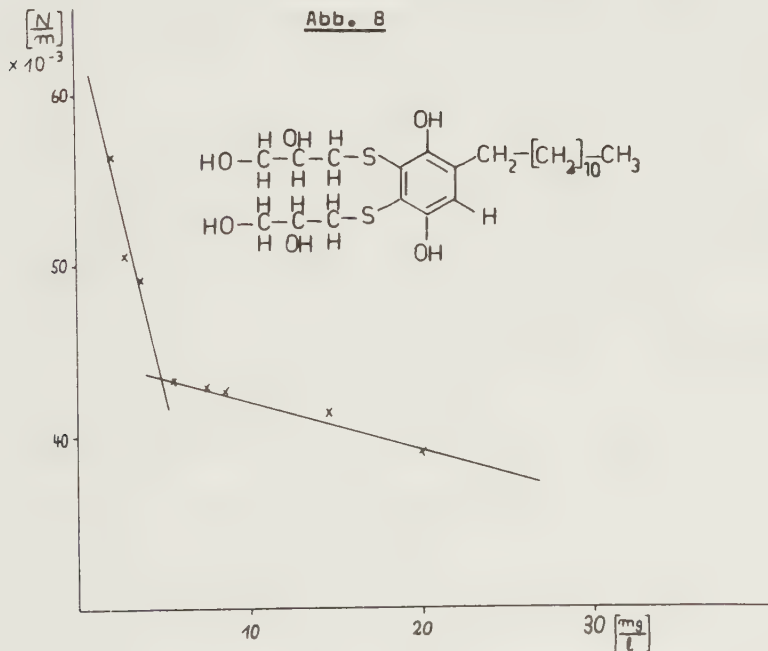


Nach Umrechnung von mg/l in Mol/l ergibt sich eine cmc von $4,029 \times 10^{-5}$ Mol /l.

4) $\frac{16}{12}$ (Nach der auf Seite 144 angegebenen Formel: $n = 10$)
Tab. 7:

mg Substanz/l Wasser	OF-Spannung (N/m)	
2	$57,0 \times 10^{-3}$	Geradengleichung: $x = -4,324 \cdot \text{mg} + 64,56$ $r^2 = 0,84$
2,8	$50,5 \times 10^{-3}$	
3,8	49×10^{-3}	
5,6	$43,2 \times 10^{-3}$	
7,2	$42,8 \times 10^{-3}$	$x = -0,277 \cdot \text{mg} + 44,88$ $r^2 = 0,96$
8,6	$42,5 \times 10^{-3}$	
14,6	$41,4 \times 10^{-3}$	
20,0	39×10^{-3}	

Abb. 8



Nach Umrechnung von mg/l auf Mol/l ergibt sich eine cmc von $1,71 \times 10^{-5}$ Mol/l.

Die Chinone 17₁₀, 17₁₂, 21₁₂, 21₁₄, 21₁₀ konnten wegen ungenügender Löslichkeit nicht gemessen werden.

Aus dem gleichen Grund entfiel die Messung von 4, 5, 6, 7, 8, 9, 1, 2, 3, und 15.

9.2.3. Bewertung der Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind nicht so umfangreich, wie man sich dies für eine in alle Details gehende Diskussion wünschen würde. Insbesondere fehlt auch der systematische Einfluß des pH-Wertes.

Bei der Bewertung der Einzeldaten fällt auf, daß man in zwei Fällen innerhalb der untersuchten Konzentrationen nicht auf einen konstanten Endwert der Oberflächenspannung kommt. In der Darstellung $\sigma = f(c)$ ergeben sich Geraden mit stark unterschiedlicher Steigung, wobei die zweite Gerade bei höheren Konzentrationen die geringere Neigung aufweist.

Dies beweist, daß man hier komplizierte Verhältnisse vorliegen hat, und im Endeffekt zwei unterschiedliche cmc definieren kann. Eine solche Irregularität tritt in der Regel nur auf, wenn über der ersten cmc charakteristische Veränderungen der Mizellstruktur beobachtet werden. Man muß daher unter Umständen annehmen, daß bereits bei sehr kleinen Absolutkonzentrationen die Kugelmizellen instabil werden. Eine Deutung mit der Annahme, daß in diesen beiden Fällen grenzflächenaktivere Verunreinigungen enthalten sind, welche die in der Hauptmenge vorhandenen Tensidmoleküle nach und nach aus der Grenzfläche Luft/Lösung verdrängen, und damit die Oberflächenspannung weiter erniedrigen, läßt sich nicht ausschließen. Die HPLC-Diagramme von 16₁₂ und 20₈ zeigen jedoch auf, daß es sich nur um minimale Verunreinigungen handeln kann.

Man muß für diese Fälle mit Sicherheit auch sehr viel detailliertere Untersuchungen anstellen, um zu einem geschlossenen Bild zu gelangen.

Abgesehen von diesem grundsätzlichen Problem ergeben sich einige besondere Beobachtungen:

1) Vergleicht man 12_{12} und 13_{12} , also das Hydrochinon und das Chinon ein und derselben Verbindung, so fällt auf, daß die cmc des Hydrochinons nur wenig größer ist, als die des entsprechenden Chinons. Vergleicht man dieselben Verbindungen hinsichtlich ihres HLB-Wertes miteinander, so ist der Unterschied wesentlich größer.

Der Grund für den geringen Unterschied in der cmc könnte auch hier darin liegen, daß die Verbindungen nicht 100%ig rein sind (vgl. HPLC), was die Messung verfälschen würde.

2) Vergleicht man die erhaltenen Werte mit cmc-Werten bekannter Verbindungen aus der Literatur (48), so erscheinen sie etwas niedrig. Auch die Tatsache, daß die Lösungen vor der Messung etwa 30 Minuten stehen müssen, bis reproduzierbare Werte zu erzielen sind (vorher liegen die Oberflächenspannungen höher), ist sehr ungewöhnlich.

Es sind zweierlei Ursachen denkbar:

a) Die Verbindungen sind mit hydrophoberen Nebenprodukten verunreinigt, so daß in Wirklichkeit deren cmc gemessen wurde. Dagegen sprechen aber die z. T. sehr guten HPLC-Daten.

b) Es treten Assoziationsgleichgewichte in der Lösung ein, die nichts mit einer Mizellbildung zu tun haben, z. B. Ausbildung von Dimeren oder Trimeren.

Über Fälle, bei denen das Tensid bimolekular vorliegt, und dadurch die cmc beeinflusst, hat Shinoda berichtet (49).

Gleichgültig, welche der beiden Ursachen zutrifft, sprechen auch diese Beobachtungen für ein besonders komplexes Verhalten, das noch einer näheren Untersuchung bedarf.

In der abschließenden Tabelle sind die gemessenen Konzentrationen für die erste cmc vergleichend zusammengestellt.

Tensid	cmc (Mol/l $\times 10^{-5}$)
<u>20</u> 8	4,029
<u>20</u> 10	1,214
<u>16</u> 10	1,667
<u>16</u> 12	1,171
<u>12</u> 12	2,730
<u>13</u> 12	2,613

10.0. Röntgenographische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen

Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurde röntgenographisch dahingehend untersucht, ob in diesen Verbindungen Bilayer- oder Monolayerstrukturen ausgebildet werden. Da eine exakte Röntgenstrukturanalyse je eines Vertreters der verschiedenen homologen Reihen den zeitlichen Rahmen der Arbeit gesprengt hätte, wurde die Fragestellung nur für diejenigen Verbindungen untersucht, für die homologe Reihen in mehreren n-Alkylkettenlängen vorhanden waren. Aus der Zunahme des Schichtabstandes pro C-Atom kann der Neigungswinkel der Alkylkette gegen eine hypothetische Mono- oder Bilayerebene errechnet werden. Zur Auswertung muß allerdings darüberhinaus noch angenommen werden, daß die Ketten all-anti Konformation haben.

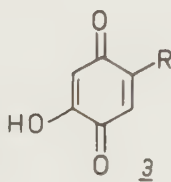
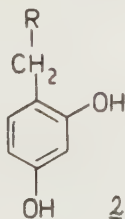
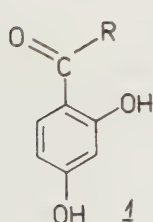
Die Pulverpräparate wurden am Röntgendiffraktometer mit Cu-K α -Strahlung untersucht.

Zum Teil wurde auch das temperaturabhängige Verhalten geprüft. Dazu stand eine spezielle Heizvorrichtung zur Verfügung, die in der Dissertation von P. Brunner (50) beschrieben ist.

Die Temperatur konnte mit Hilfe einer Si-Heizscheibe eingestellt werden, und über einen Präzisions-Thermistor-Regler auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Die absolute Messung erfolgte mit einem Ni/Cr Ni-Thermoelement direkt an der Probe.

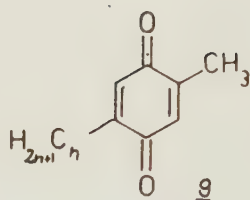
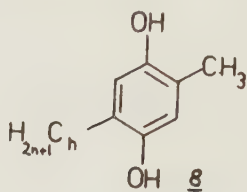
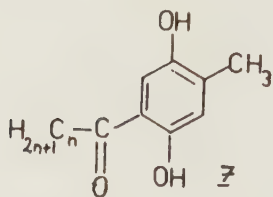
Im Einzelnen wurden folgende Homologengruppen vermessen:

1) Verbindungen ausgehend von Resorcin:

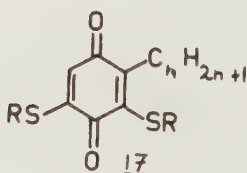
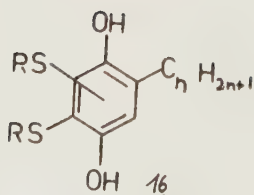
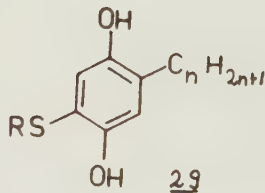
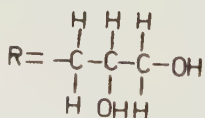
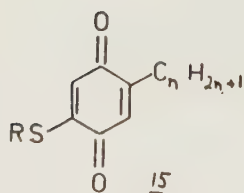
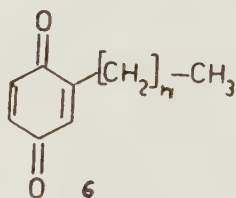
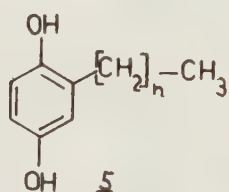
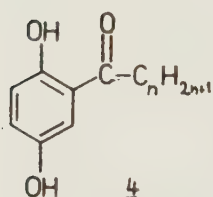


und das Chinhydron aus 3 und dem entsprechenden Hydrochinon.

2) Ausgehend von Toluhydrochinon:



3) Ausgehend von Hydrochinon:



Die Auswertung der Diffraktogramme beschränkt sich auf 2θ -Werte bis ca. 12° , um nur die (001)-Reflexe zu erfassen. Bei größeren Winkeln überlagern sich die (001)-Reflexe mit (hkl)-Interferenzen, so daß eine eindeutige Indizierung aufwendig wird.

10.1.1. (2,4-Dihydroxy-phenyl)-octyl-keton 1

2θ	$d(\text{\AA})$	(001)	$d(\text{\AA})$	$d_{\text{mittel}}(\text{\AA})$
3,20	27,61	001	27,61	
3,66	24,14	(001)'	24,14	
6,41	13,79	002	27,58	
7,21	12,26	(002)'	24,52	$24,5 \pm 0,27$
9,58	9,23	003	27,69	$27,6 \pm 0,06$

Die Röntgenaufnahme obiger Verbindung zeigt auf, daß zwei Phasen nebeneinander vorliegen müssen, wobei die Reflexe der Phase mit höherem d-Wert (001) in geringerer Intensität vorliegt.

10.1.2. (2,4-Dihydroxy-phenyl)-n-decyl-keton 1

2θ	$d(\text{\AA})$	(001)	$d(\text{\AA})$	$d_{\text{mittel}}(\text{\AA})$
2,71	32,60	001	32,60	
3,14	28,14	(001)'	28,14	
5,46	16,90	002	32,37	
6,30	14,03	(002)'	28,06	
8,22	10,76	003	32,27	$32,3 \pm 0,17$
9,48	9,33	(003)'	27,99	$28,05 \pm 0,08$

Auch diese Verbindung zeigt eine Phase niedrigen d-Werts (001)'; und eine Phase mit höherem d-Wert; die Interferenzen der Reflexe der Serie (001) sind weniger intensiv, als die der Serie (001)'.
 Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses wurden die Proben mit steigender Temperatur in Abständen von ca. 5°C bis zum Erreichen des Schmelzpunktes röntgenographisch untersucht. Bereits bei ca. 30°C beginnt sich das Mengenverhältnis der beiden Phasen zueinander zu verschieben. Ab 30°C werden die Intensitäten der Reflexe der 28,05 Å-Phase

schwächer, und die der 32,3 Å - Form intensiver. Bei 69,8°C ist die 28,05 Å-Form völlig verschwunden. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt die 32,3 Å-Form über längere Zeit hinweg rein erhalten.

10.1.3. (2,4-Dihydroxy-phenyl)-n-dodecyl-keton 1

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{Mittel} (Å)
2,40	36,81	001	36,81	
2,80	31,55	(001)'	31,55	
4,84	18,26	002	36,51	
7,30	12,11	003	36,33	
9,75	9,07	004	36,29	36,40 $\pm$ 0,24
11,22	7,89	(004)'	31,54	31,55 $\pm$ 0,01

Auch bei dieser Verbindung liegt ein Gemisch aus 2 Phasen vor. Die Interferenzen der (001)-Form sind die intensiveren.

10.1.4. (2,4-Dihydroxy-phenyl)-n-tetradecyl-keton 1

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{Mittel} (Å)
2,22	39,88	001	39,88	
2,51	35,20	(001)'	35,20	
6,59	13,41	003	40,24	
8,75	10,11	004	40,44	40,2 $\pm$ 0,28
10,01	8,84	(004)'	35,35	35,2 $\pm$ 0,11

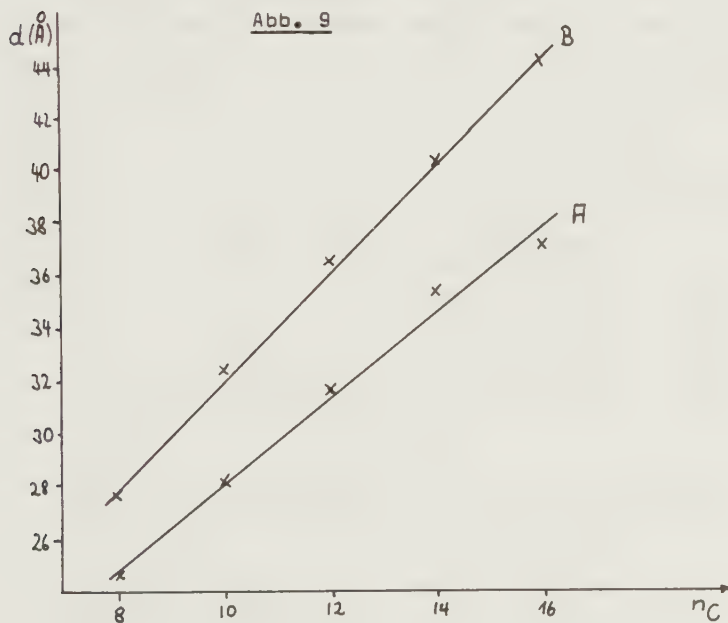
Das Temperaturverhalten der beiden nebeneinander vorkommenden Phasen wurde analog dem Decylhomologen untersucht. Die 35,2 Å-Form verschwindet zwischen 45°C und 65°C. Die 40,2 Å-Form bleibt bis zum Erreichen des Schmelzpunktes erhalten. Nach Rekristallisation und Abkühlen verbleibt lediglich die Phase mit den (001)-Interferenzen.

10.1.5. (2,4-Dihydroxy-phenyl)-n-hexadecyl-ke-ton 1

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,15	41,09	001	41,09	36,96 43,9 $\pm$ 0,64
2,39	36,96	(001)'	36,96	
4,02	21,98	002	43,96	
6,05	14,62	003	43,81	
8,01	11,04	004	44,15	
9,91	8,93	005	44,63	
11,99	7,38	006	44,29	

Die 36,96 Å-Form ist nur als schwache Schulter am (001)-Reflex der anderen Phase sichtbar.

Mit den so ermittelten d-Werten für die einzelnen Homologen läßt sich die Zunahme des d-Wertes gegen die Länge der Alkylkette graphisch darstellen.



Man erhält zwei Geradengleichungen:

$$\text{Für A: } d = 1,603 \cdot n_C + 12,01$$

$$r^2 = 0,997$$

$$\text{Für B: } d = 2,025 \cdot n_C + 11,78$$

$$r^2 = 0,998$$

Nimmt man an, daß die Alkylketten in all-anti Konformation vorliegen, kann man aus der linearen Steigung einen mittleren Neigungswinkel errechnen. Es gilt die Beziehung:

$$\sin \alpha = \frac{\text{Geradensteigung}}{2,53}$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß Bilayerschichten vorliegen, und der d-Wert für (001) jeweils der Bilayerdicke entspricht. Die nach obiger Beziehung errechneten Winkel würden dann die Neigungswinkel der gestreckten Alkylkette zur Bilayerschicht angeben.

Sie betragen für die Phasen mit den jeweils höheren d-Werten $53,2^\circ$, für die Phase mit den niedrigeren d-Werten $39,3^\circ$.

Da die Phasen mit den höheren d-Werten erst bei höheren Temperaturen in reiner Form auftreten, ergibt sich hier also eine sprunghafte Vergrößerung der Bilayerdicke bei höheren Temperaturen. Diese Form kann bei Raumtemperatur über lange Zeit metastabil erhalten bleiben.

10.2.1. Octylresorcin 2

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
3,60	24,54	001	24,54	
7,15	12,35	002	24,73	
14,32	6,18	004	24,74	
17,88	4,96	005	24,80	24,76 $\pm$ 0,11

Da sich das Octylhomologe als Einziges nicht in die Geradengleichung einfügte, wurde durch Untersuchung des Verhaltens bei höherer Temperatur überprüft, ob sich bei steigender Temperatur wie bei 1 ein höherer d-Wert ergibt.

Im Temperaturintervall zwischen 51° und 63°C ist tatsächlich zu beobachten, wie die 24,76 Å-Phase verschwindet, und sich eine neue Phase bei $d = 30,68$ Å ausbildet, welche gut in die Geradengleichung paßt.

10.2.2. Decylresorcin 2

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å) ^o	d _{mittel} (Å)
2,49	35,55	001	35,55	35,25 $\pm$ 0,24
5,00	17,67	002	35,35	
7,6	11,63	003	34,90	
10,0	8,85	005	35,38	
12,54	7,06	005	35,29	

10.2.3. Dodecylresorcin 2

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å) ^o
2,39	37,04	001	37,04	38,12 $\pm$ 0,48
4,68	18,88	002	37,76	
6,95	12,72	003	38,16	
9,29	9,52	004	38,08	
11,55	7,66	005	38,31	
13,88	6,38	006	38,28	

10.2.4. Tetradecylresorcin 2

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,29	38,58	001	38,58	42,12 $\pm$ 0,28
4,24	20,84	002	41,68	
6,31	14,01	003	42,02	
8,38	10,55	004	42,20	
10,44	8,47	005	42,37	
12,55	7,05	006	42,32	

10.2.5. Hexadecyl-resorcin 2

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,21	37,97	001	39,97	45,96 $\pm$ 0,79
2,94	22,43	002	44,85	
5,82	15,18	003	45,55	
7,66	11,54	004	46,16	
9,54	9,27	005	46,35	
11,32	7,82	006	46,90	

10.2.6. Octadecylresorcin 2

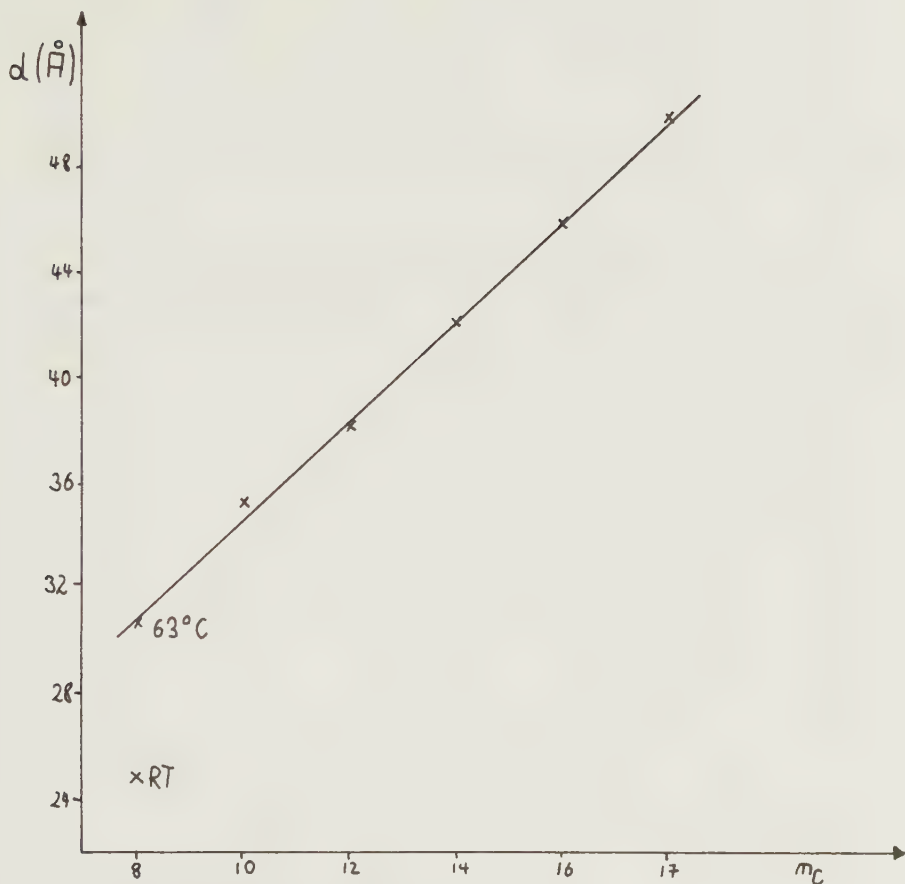
2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,05	43,09	001	43,09	49,91 $\pm$ 0,56
3,62	24,41	002	48,81	
5,32	16,61	003	49,83	
7,07	12,50	004	50,01	
10,60	8,35	006	50,1	
12,30	7,20	007	50,37	
14,10	6,28	008	50,25	

Exemplarisch für alle Homologen, deren bei Raumtemperatur gemessener d-Wert (alle, außer Octylresorcin) die Geradengleichung erfüllt, wurde von Tetradecylresorcin wie beim Octylresorcin eine Meßreihe bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Bis zur Schmelztemperatur ist jedoch keine Änderung des Diffraktogramms festzustellen.

Daher wird angenommen, daß Octylresorcin einen Sonderfall darstellt, bei dem bei Raumtemperatur eine Phase mit niedrigerem d-Wert stabil ist. Für die Erstellung der Geradengleichung kann jedoch derjenige d-Wert des Octylresorcins eingesetzt werden, der bei höheren Temperaturen erhalten wird.

Abb. 10



Man erhält folgende Geradengleichung:

$$d = 1,882 \cdot n_C + 15,84 \quad r^2 = 0,999$$

Nimmt man an, daß die Alkylketten in all-anti Konformation vorliegen, kann ein mittlerer Neigungswinkel der Alkylkette gegen die hypothetische Bilayerenebene von $48,1^\circ$ errechnet werden.

10.3.1. 2-n-Octyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

<u>2θ</u>	<u>d(Å)</u>	<u>(001)</u>	<u>d(Å)</u>
3,69	23,94	001	23,94

Bis zum Winkelbereich der (hkl)-Interferenzen sind keine weiteren (001)-Reflexe mehr zu finden.

10.3.2. 2-n-Decyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
3,29	26,85	001	26,85	
6,48	13,64	002	27,28	
12,99	6,82	004	27,28	
16,52	5,37	005	26,83	
				27,25 $\pm$ 0,25

10.3.3. 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,92	30,26	001	30,26	
5,83	15,16	002	30,32	
8,65	10,22	003	30,66	
11,60	7,63	004	30,52	
				30,44 $\pm$ 0,18

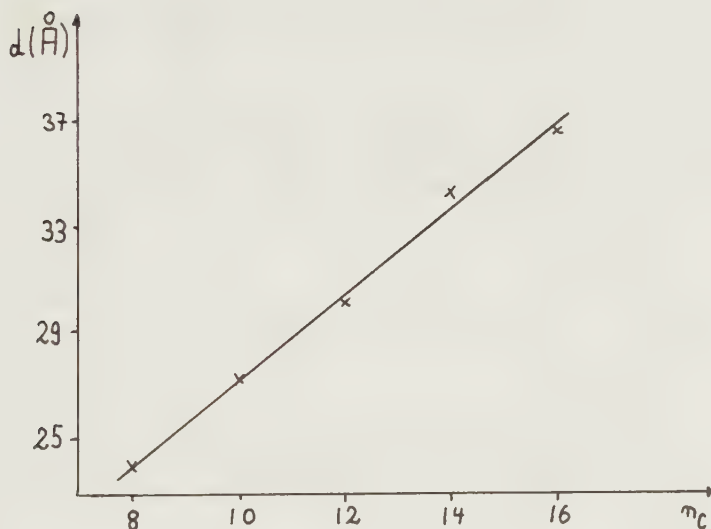
10.3.4. 2-n-Tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,92	30,26	001	30,26	
5,83	15,16	002	30,32	
8,65	10,22	003	30,66	
11,6	7,63	004	30,52	
				30,40 $\pm$ 0,18

10.3.5. 2-n-Hexadecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,45	36,06	001	36,06	36,7 $\pm$ 0,43
4,82	18,33	002	36,67	
7,19	12,29	003	36,88	

Abb. 11



Man erhält folgende Geradengleichung:

$$d = 1,629 \cdot n_C + 10,98 \quad r^2 = 0,996$$

Nimmt man an, daß die Alkylketten in all-anti Konformation vorliegen, kann ein mittlerer Neigungswinkel der Alkylkette gegen die hypothetische Bilayerenebene von $40,1^\circ$ errechnet werden.

10.4.0. Chinhydrone aus 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3
und 1,4,5-Trihydroxy-2-alkyl-benzol

10.4.1. Octylhomologes

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,91	30,36	001	30,36	29,8 $\pm$ 0,12
5,95	14,85	002	29,71	
11,90	7,44	004	29,75	
14,80	5,99	005	29,93	

10.4.2. Decylhomologes

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,49	35,48	001	35,48	34,23 $\pm$ 0,17
5,13	17,23	002	34,45	
7,79	11,35	003	34,05	
10,34	8,55	004	34,22	
12,95	6,48	005	34,18	

10.4.3. Dodecylhomologes

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,26	39,02	001	39,02	38,40 $\pm$ 0,11
4,60	19,21	002	38,42	
6,89	12,83	003	38,49	
9,20	9,61	004	38,45	
11,57	7,65	005	38,24	

10.4.4. Tetradecylhomologes

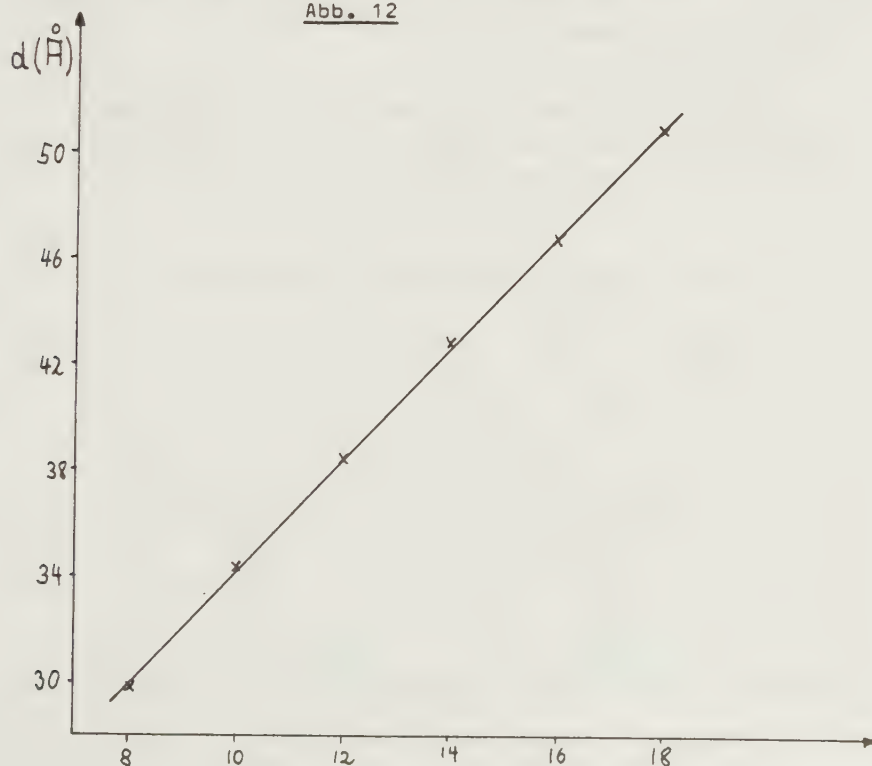
2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,04	43,31	001	43,31	42,8 $\pm$ 0,22
4,13	21,39	002	42,78	
6,18	14,30	003	42,90	
8,25	10,72	004	42,88	
10,25	8,63	005	43,15	

10.4.5. Hexadecylhomologes

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
1,85	47,75	001	47,75	46,89 $\pm$ 0,10
3,78	23,37	002	46,75	
5,65	15,64	003	46,92	
11,31	7,82	006	46,92	

10.4.6. Octadecylhomologes

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
1,71	51,66	001	51,66	50,80 $\pm$ 0,46
3,49	25,32	002	50,63	
5,19	17,03	003	51,08	
10,52	8,41	006	50,46	
13,91	6,37	008	50,96	

Abb. 12

Man erhält folgende Geradengleichung:

$$d = 2,101 \cdot n_C + 13,15 \quad r^2 = 0,999$$

Neigungswinkel der Alkylketten gegen die Bilayerenebene: $56,1^\circ$.

Der Neigungswinkel von 56° tritt bei langkettigen Alkylverbindungen sehr häufig auf. Er bedeutet entweder eine unter 56° geneigte Kette mit all-anti Konformation, oder eine 6-1-Helix der Alkylkette, welche einer idealen ...agagag... Konformation entspricht. Eine Unterscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist ohne zusätzliche Untersuchungen nicht möglich.

In den meisten anderen homologen Reihen wurden kleinere Neigungswinkel gefunden. Um eine dichte Raumerfüllung zu erhalten, muß der Platzbedarf des hydrophoben Restes an den Platzbedarf des hydrophilen Redoxkopfes angepaßt werden. Dies ist nur möglich, wenn die Alkylkette relativ flach zur Bilayerenebene liegt. Eine 4-1-Helix, d. h. all-gauche-Konformation, würde erst einem Neigungswinkel von 46° entsprechen (52).

Bei den Chinhydronen wird der erreichte Abstand zwischen den polaren Redoxgruppen wegen der intensiven Charge-transfer-Wechselwirkungen den kleinstmöglichen Wert annehmen. Daher kann hier die Alkylkette steiler stehen, oder eine 6-1-Helix ausbilden.

10.5.1. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-octyl-keton 7

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
5,77	15,32	001	15,32	15,20 $\pm$ 0,17
11,73	7,54	002	15,08	

10.5.2. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-decyl-keton 7

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
5,15	17,15	001	17,15	17,40 $\pm$ 0,18
10,1	8,75	002	17,50	
15,1	5,86	003	17,40	

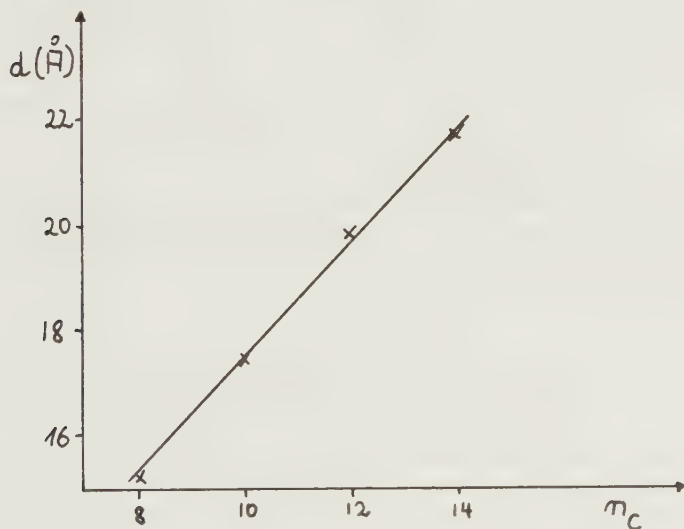
10.5.3. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-dodecyl-ke-ton 7

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
2,42	19,99	001	19,99	19,78 $\pm$ 0,31
8,45	9,99	002	19,98	
13,65	6,48	003	19,44	

10.5.4. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-tetradecyl-ke-ton 7

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
4,10	21,55	001	21,55	21,65 $\pm$ 0,53
8,13	10,87	002	21,74	
12,8	6,92	003	20,74	

Abb. 13



Man erhält folgende Geradengleichung:

$$d = 1,086 \cdot n_C + 6,56 \quad r^2 = 0,998$$

In diesem Falle liegt eine Monoschicht mit einem Neigungswinkel von $59,15^\circ$ vor.

10.6.1. n-Octyl-hydrochinon 8

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
6,02	14,68	001	14,68	14,71 $\pm$ 0,06
12,0	7,38	002	14,76	

10.6.2. n-Decyl-hydrochinon 8

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
5,65	16,51	001	16,51	16,55 $\pm$ 0,25
10,65	8,3	002	16,6	
15,65	5,66	003	16,98	

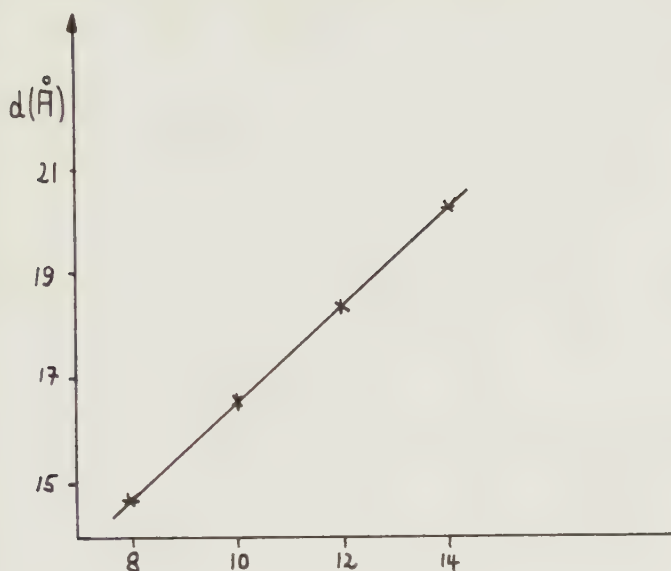
10.6.3. n-Dodecyl-hydrochinon 8

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
4,9	18,03	001	18,03	18,33 $\pm$ 0,27
9,55	9,26	002	18,52	
14,4	6,16	003	18,45	

10.6.4. n-Tetradecyl-hydrochinon 8

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
4,40	20,08	001	20,08	20,22 $\pm$ 0,12
8,70	10,16	002	20,32	
10,49	8,43			
13,12	6,75	003	20,25	

Abb. 14



Man erhält folgende Geradengleichung:

$$d = 0,155 \cdot n_C + 7,38 \quad r^2 = 0,9999$$

Auch hier liegt eine Monoschicht vor, bei der die Alkylketten mit $46,4^\circ$ gegen die hypothetische Monolayerebene geneigt sind.

Der Winkel wäre hier auch grob mit einer all-gauche 4-1-Helix verträglich.

10.7.1. 5-n-Octyl-2-methyl-1,4-benzochinon 9

2 θ	$d(\text{\AA})$	(001)	$d(\text{\AA})$	$d_{\text{mittel}}(\text{\AA})$
5,58	15,16	001	15,16	15,3 $\pm$ 0,20
11,46	7,72	002	15,44	

10.7.2. 5-n-Decyl-2-methyl-1,4-benzochinon 9

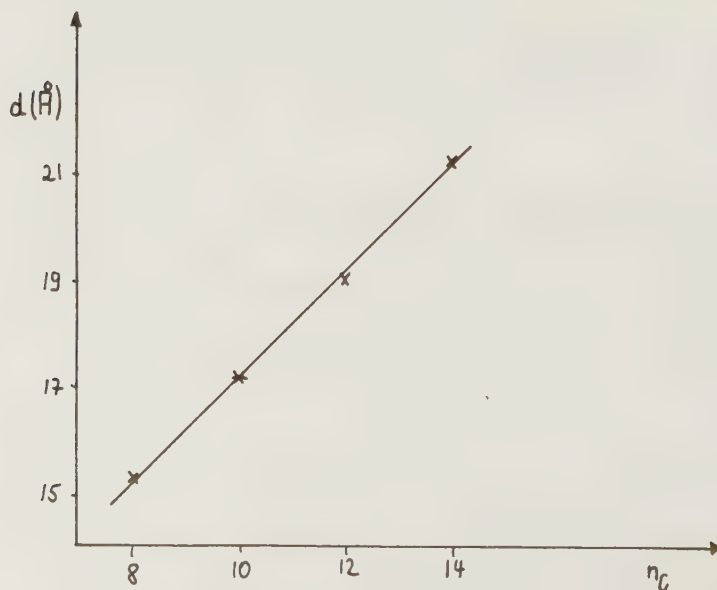
2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
5,13	17,22	001	17,22	17,17 $\pm$ 0,05
10,3	8,58	002	17,16	
15,5	5,71	003	17,13	

10.7.3. 5-n-Dodecyl-2-methyl-1,4-benzochinon 9

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
4,7	18,8	001	18,8	19,0 $\pm$ 0,16
9,3	9,51	002	19,02	
13,85	6,39	003	19,17	

10.7.4. 5-n-Tetradecyl-2-methyl-1,4-benzochinon 9

2 θ	d(Å)	(001)	d(Å)	d _{mittel} (Å)
4,17	21,19	001	21,19	21,23 $\pm$ 0,04
8,32	10,62	002	21,25	
12,49	7,77	003	21,26	

Tab. 15

Man erhält folgende Geradengleichung:

$$d = 0,989 \cdot n_C + 7,384 \quad r^2 = 0,999$$

Es liegt wieder eine Monoschicht vor, bei der die Alkylkette mit $50,85^\circ$ gegen die hypothetische Monolayerebene geneigt ist.

10.8.0. Röntgenographische Untersuchung der Verbindungen 4, 5, 6, 15, 16, 17.

Von den Verbindungen 4, 5, 6, 15, 16 und 17 wurden je Verbindung nur die Decyl- und Dodecylhomologen hergestellt; die röntgenographische Auswertung kann sich deshalb nicht auf den Gang der langen Identitätsperiode stützen. Der Vollständigkeit halber sind aber die Identitätsperioden mit angegeben.

Verbindungen des Decylhomologen sind mit dem Index 10, Verbindungen des Dodecylhomologen mit dem Index 12 gekennzeichnet.

Verbindung	d_{mittel} (Å)	Zahl der Reflexe mit (001)-Interferenzen
<u>4</u> ₁₀	15,0 ± 1,07	2
<u>4</u> ₁₂	16,0 ± 0,04	2
<u>5</u> ₁₀	35,96 ± 0,25	5
<u>5</u> ₁₂	40,64 ± 1,17	4
<u>6</u> ₁₀	31,75 ± 0,39	2
<u>6</u> ₁₂	35,80 ± 0,30	3
<u>15</u> ₁₀	40,40 ± 0,53	5
<u>16</u> ₁₀	29,70 ± 0,30	2
<u>16</u> ₁₂	33,20 ± 0,13	2
<u>17</u> ₁₀	27,61 ± 0,44	2
	24,0 ± 0,36	2
<u>17</u> ₁₂	26,9 ± 0,23	3

10.9. Diskussion der Ergebnisse

Aus den durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen kann das Fazit gezogen werden, daß bei Ausbildung von Bilayerstrukturen der Neigungswinkel der Alkylketten gegen die hypothetische Bilayerebene Werte $< 56^\circ$ einnimmt. Nur für die Chinhydronderivate wurde ein Wert von 56° ermittelt. Dieser "Neigungswinkel" von 56° muß nicht unbedingt bedeuten, daß die Alkylketten in all-anti Konformation vorliegen; sie könnten auch eine 6-1-helicale Konformation, d. h. eine regelmäßige ...agagag... Konformation ausbilden.

In einigen Fällen kann sich, anscheinend durch die jeweilige Molekülgestalt bedingt, lediglich eine Monolayerstruktur ausbilden.

Daß der Neigungswinkel von 56° unterschritten wird, ergibt sich aus einer einfachen Flächenbetrachtung. Vergleicht man den Querschnitt des Platzbedarfs der Alkylkette mit dem Querschnitt der Redoxkopfgruppe, so fällt auf, daß letztere wesentlich mehr Platz beansprucht. Um eine dichte Raumerfüllung zu erhalten, muß der Platzbedarf des hydrophoben Restes an den Platzbedarf des Hydrophilteils angepaßt werden. Dies kann in der Weise geschehen, daß die Alkylketten sich stärker gegen die Bilayer-ebenen neigen. Werden zwischen den Kopfgruppen zusätzliche Wechselwirkungskräfte wirksam, wie z. B. die Charge-transfer-Wechselwirkungen des Chinhydrons, so ergibt sich eine besonders dichte Packung. Der Neigungswinkel kann hier auf die günstigen 56° steigen. Fallen die zusätzlichen Wechselwirkungen weg, muß der Neigungswinkel zur Ebene kleiner werden.

Es ist bekannt (53), daß Tenseideigenschaften durch das Verhältnis

$$\frac{\text{Querschnitt der hydrophoben Kette}}{\text{Querschnitt der hydrophilen Kopfgruppe}}$$

beeinflusst wird. Wenn dieser Wert außerhalb des Bereichs 1,25 bis 0,75 gerät, ergeben sich grundsätzlich Anomalien. Im vorliegenden Falle ist dieser Quotient deutlich kleiner als 0,75. Um in einen Bereich zu gelangen, welcher Voraus-sagen zuläßt, muß daher der Platzbedarf der hydrophoben Reste erhöht werden. In diesen Bereich könnte man beispielsweise dadurch gelangen, daß man unter Beibehaltung des Synthesprinzips Verbindungen mit zwei nachbarständigen n-Alkylgruppen, oder

mit einer verzweigten n-Alkylgruppe herstellen würde. Es könnte sein, daß hier ein Phytolrest schon ausreichen würde.

Mit dem voluminöseren Hydrophobteil wäre die Möglichkeit zur Ausbildung von Bilayerstrukturen mit einem Neigungswinkel der Alkylgruppe $\geq 56^\circ$ begünstigt.

Als Konsequenz daraus wäre auch die Ausbildung von lamellaren Mizellen im wäßrigen System, und damit die Bildung von flüssig-kristallinen Phasen wahrscheinlicher.

E) Experimenteller Teil

1. Ausgehend von Resorcin

1.1. Darstellung von 2,4-Dihydroxy-phenyl-n-alkylketonen 1

Ansatz:

Resorcin (MG: 110):	0,86 Mol
Carbonsäure:	2,58 Mol
ZnCl ₂ (wasserfrei):	1,26 Mol

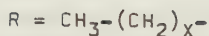
In einen 2-l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Kontaktthermometer und Rückflußkühler wird die Carbonsäure gegeben und das ZnCl₂ darin gelöst (bei Verwendung von festen Carbonsäuren muß diese erst geschmolzen werden). Nach Erwärmen auf 125-135°C wird portionsweise das Resorcin zugegeben.

Dann erwärmt man 2-6 Stunden bei obiger Temperatur. Es empfiehlt sich nicht die Temperatur höher zu wählen, da sich sonst vermehrt ein teeriges Nebenprodukt bildet, das nicht destilliert werden kann.

Anschließend gibt man 300 ml Toluol zu und versetzt mit 500 ml Eiswasser, um das ZnCl₂ aus der organischen Phase abzutrennen. Dann wird unter Rühren erwärmt, bis die organische Komponente, falls auskristallisiert, geschmolzen ist. Nun wird die wäßrige Phase in einem vorgewärmten Scheidetrichter abgetrennt und die organische Phase wieder in den Dreihalskolben zurückverbracht. Es wird wieder mit Eiswasser versetzt und der oben beschriebene Vorgang einschließlich des Abtrennens der wäßrigen Phase wiederholt.

Die abgetrennte organische Phase wird im Hochvakuum destilliert. Der sorgfältig wärmeisolierte Kolben wird mit einem Heizpilz erwärmt. Der Kühlmantel der Destillationsbrücke wird mit thermostatisiertem Paraffinöl geeigneter Temperatur beschickt, um ein Auskristallisieren des Destillats in der Brücke zu verhindern. Bei Homologen mit längeren Alkylketten empfiehlt sich die auf Seite 20 beschriebene Variante.

Die ersten beiden erhaltenen Fraktionen sind Wasser und Toluol. Die Siedetemperaturen der dritten Fraktion (überschüssige Carbonsäure) und des Produktes (4.Fraktion) sind im folgenden angegeben:



X	6	8	10	12	14	16
Carbonsäure ($^{\circ}\text{C}$)	88	101	121	162	180	175 ⁺
Produkt ($^{\circ}\text{C}$)	157	184	199	220	235	226

⁺Das Octadecylhomologe wurde mit der auf Seite 20 beschriebenen, verbesserten Vakuumanlage destilliert.

Das destillierte Produkt wird aus 2l Petrolether und sowenig Toluol wie möglich umkristallisiert. Man erhält feine, farblose Nadeln, die abgenutscht und an der Luft getrocknet werden.

1.2. Darstellung von n-Alkylresorcinen 2

Ansatz:

Keton <u>1</u> :	0,64 Mol
Zinkamalgam (Granalien):	400g
HCl (1:1 verd. mit Wasser):	1200 ml

Allgemeines Darstellungsverfahren:

In einen 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Kontaktthermometer (Einstellung: 110°C) wird das frisch hergestellte Zinkamalgam (die Herstellung ist auf Seite 188 beschrieben) gegeben. Nachdem die Salzsäure und das Keton 1 hinzugefügt wurde, wird sehr intensiv gerührt.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur entsteht eine milchig-gelbe Emulsion, die sich im Reaktionsverlauf bräunlich verfärbt. Eine Rührgeschwindigkeit, die mindestens so groß ist, daß die oben beschriebene Emulsion entsteht, ist zum Gelingen der Reaktion unbedingt notwendig.

Gegen Ende der Reaktion, die zwischen 24 und 50 Stunden dauern kann, hellt sich die Farbe wieder auf.

Das Ende der Reaktion wird durch die FeCl_3 -Reaktion (4) festgestellt. Dazu entnimmt man der organischen Phase 1-2 Tropfen und löst diese in ca. 1 ml Ethanol. Dann gibt man 1-2 Tropfen einer wäßrigen FeCl_3 -Lösung dazu. Verfärbt sich die Lösung violett, so

ist die Umsetzung noch nicht beendet. Das Reaktionsende wird durch eine gelb-grüne Verfärbung angezeigt. Die organische Phase wird in einem vorgewärmten Scheidetrichter abgetrennt, wieder in den Dreihalskolben zurückverbracht, mit Wasser unter Erwärmen verrührt, und schließlich wieder von der wäßrigen Phase abgetrennt.

Die organische Phase wird nun im Hochvakuum destilliert, wobei der Kühlmantel der Destille wiederum erwärmt werden muß, um ein Auskristallisieren des Produktes in der Brücke zu vermeiden.

Das Destillat wird aus Petrolether/Toluol umkristallisiert. Beim Abkühlen kristallisieren farblose Nadeln aus, die abgenutscht und im Exciccator über Paraffin getrocknet werden.

1.3. Darstellung von 2-n-Alkyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

Ansatz:

ON(SO ₃ K) ₂ :	115 mmol
Wasser:	2 l
KH ₂ PO ₄ :	115 mmol
n-Alkylresorcin <u>2</u> :	42 mmol
Aceton:	1-2,5 l

Allgemeines Darstellungsverfahren:

Frisch hergestelltes ON(KSO₃)₂ wird in einem 5-l-Erlenmeyerkolben zusammen mit 2 l Wasser und 15,5g Kaliumdihydrogenphosphat vorgelegt, wobei eine violette Lösung entsteht. Beim Dodecyl- und Tetradecylhomologen werden außerdem 700ml, beim Hexadecylhomologen 1200ml und beim Octadecylhomologen 1500 ml Aceton zugefügt, um die Löslichkeit des Alkylresorcins zu verbessern.

Dann wird das in 1 l Aceton gelöste Alkylresorcin aus einem Tropftrichter so langsam zugegeben, daß kein Ausgangsprodukt vor der Oxidation ausfallen kann. Während des Zutropfens muß heftig gerührt werden.

Schon nach kurzem Zutropfen schwimmt das entstandene Chinon oben auf.

Dann wird der Kolben in ein Eisbad gestellt, und nach 30 Minuten nach und nach mit Wasser aufgefüllt.

Nach Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt. Es verbleibt ein schmutzig-gelber Rückstand. Dieser wird mit 1 l kaltem Petrol-ether versetzt und kräftig umgeschwenkt. Dann wird erneut abgentscht, wobei das Chinon mit hellgelber Farbe in der Nutsche zurückbleibt.

Aus 1,5 l Petrolether und soviel Ether wie zum Lösen nötig wird anschließend umkristallisiert.

Das Chinon kristallisiert als leuchtend gelbe Plättchen aus, die abgesaugt und an der Luft getrocknet werden.

Das auf diese Weise gewonnene Chinon wird bei allen Homologen noch einer Soxhlet-Extraktion unterworfen, um den Reinheitsgrad weiter zu verbessern.

2.1.1. Darstellung von 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-dodecyl-1,4,5-trihydroxy-benzol ¹²

Ansatz:

5-n-Dodecyl-2-hydroxy-1,4-benzochinon ³ :	20g = 72,5 mmol
Thioglycerin:	13g = 120 mmol
Chloroform:	500 ml

Darstellung:

In einem 1l-Schlenkkolben wird das Chinon in Chloroform gelöst und das Thioglycerin zugegeben. Um die Oxidation von letzterem zum Disulfid mittels Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde die Apparatur durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften mit sauerstoffreiem Stickstoff von Luftsauerstoff befreit.

Bereits nach wenigen Stunden beginnt sich die rotgelbe Lösung zu verdunkeln. Während der ganzen Reaktionszeit wird die Lösung durch Abdecken mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt.

Nach sechs bis acht Stunden kristallisiert ein sehr feinteiliger Festkörper aus, der sich während der nächsten drei bis vier

Tage ständig vermehrt. Während dieser Zeit verdunkelt sich die Lösung immer mehr ins Rotbraune. Spektroskopische und elementaranalytische Untersuchungen des blauen Festkörpers ergaben, daß es sich um das Chinhydron, bestehend aus der Ausgangsverbindung und deren Hydrochinon handeln muß.

Nach vier Tagen saugt man das Chinhydron (8g) ab. Das Filtrat wird am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit, worauf ein braunes, zähflüssiges Öl zurückbleibt.

Dieses läßt sich unter keinen Umständen kristallisieren. Vermutlich liegt das Produkt in der Chinon- und Hydrochinonform nebeneinander vor. Zieht man noch Verunreinigungen durch unerwünschte Nebenprodukte, und mögliche verschiedene Isomere des erwünschten Produktes in Betracht, so erscheinen die schlechten Kristallisationseigenschaften auch plausibel. Außerdem muß damit gerechnet werden, daß das chinoide Produkt im Gleichgewicht Para- und Orthochinon vorliegen kann.

Die Kristallisationseigenschaften lassen sich erwartungsgemäß verbessern, wenn das Produkt einheitlich in die Hydrochinonform überführt worden ist:

Hierzu löst man das erhaltene Öl in 200 ml Wasser und durchströmt die braune Lösung mit SO_2 als Reduktionsmittel bei ca. 60°C . Nach etwa einer Stunde beginnt man, portionsweise (sonst scheidet sich wieder ein Öl ab), Wasser hinzuzufügen. Nach ca. drei Stunden wurden insgesamt 400 ml Wasser zugegeben und die Farbe der Lösung erscheint durchsichtig hellrot.

Aufschwimmendes teerartiges Nebenprodukt wird durch heißes Abfiltrieren über Glaswolle (evtl. mehrmals wiederholen) abgetrennt.

Durch Destillation wird das Ethanol und ca. 200 ml des Wassers wieder abgetrennt. Nach dem Abkühlen scheidet sich ein grünliches Öl am Kolbenboden ab. Dieses wird, nach Abdekantieren des Wassers, in wenig Ethanol aufgenommen und bei Raumtemperatur mit soviel Wasser versetzt, daß sich die Lösung gerade noch nicht trübt.

Beim Stehen im Kühlschrank scheidet sich wiederum ein grünes Öl ab, das nach einigen Tagen kristallisiert ist. Nun versetzt man

die Lösung mit wenig Wasser, worauf über Nacht weiteres Produkt kristallisiert, was solange wiederholt wird, bis keine weitere Kristallisation mehr erfolgt.

Dann werden die hellgrünen Kristalle abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

2.1.2. Darstellung von (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-tetradecyl-1,4,5-trihydroxy-benzol 12

Ansatz:

2-n-Tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon <u>3</u> :	10g = 33,1 mmol
Thioglycerin:	5,5g = 51 mmol
Chloroform:	220 ml

Darstellung:

Das Darstellungsverfahren wird gegenüber dem Dodecylhomologen durch günstigere Kristallisationseigenschaften, bedingt durch den längeren Alkylrest, wesentlich vereinfacht.

Man löst das Chinon in Chloroform, gibt das Thioglycerin hinzu und bestückt die Apparatur. Dann läßt man im Dunkeln stehen.

Bereits nach drei Stunden beginnt sich blaues Chinhydron abzuscheiden. Nach acht Stunden wird das Chinhydron abgesaugt. Das Filtrat läßt man weiter unter Stickstoff stehen und beobachtet, ob sich weiteres Chinhydron abscheidet.

Ist dies der Fall, wird es in zweistündigen Abständen abgesaugt. Einige Zeit nach dem Abscheiden des letzten Chinhydrons beginnt ein weißer Festkörper zu kristallisieren, der sich in den folgenden drei Tagen ständig vermehrt.

Nach einer Woche wird abgesaugt und mit Chloroform nachgewaschen. Es verbleibt ein hellblauer Festkörper, der im Exsiccator über Paraffin getrocknet wird.

Engt man die restliche Lösung ein und läßt stehen, so bildet sich kein farbloser Festkörper mehr, sondern es kristallisiert eine kleine Menge Chinhydron aus.

Beim Erwärmen des hellblauen Produktes mit Ether stellt man fest, daß ein kleinerer Teil (1,2g) etherunlöslich ist, wohingegen der größere Teil gut etherlöslich ist.

Das etherunlösliche Produkt stellt sich bei näherer Untersuchung als das Disulfid des Thioglycerins heraus. Möglicherweise existiert eine Konkurrenzreaktion, bei der das Ausgangschinon als Oxidationsmittel für das Thioglycerin fungieren kann. Nicht auszuschließen ist aber auch eine Oxidation durch Kontakt mit Luft-sauerstoff.

Das etherlösliche Produkt läßt sich zwar auch aus Wasser/Ethanol im Kühlschrank auskristallisieren, eine weitaus effektivere Lösung ist aber folgende:

Die etherische Lösung (ca. 50ml) wird in ca. 250 ml sehr intensiv gerührten Petrolether gekippt. Es bildet sich sofort eine weiße Trübung. Nach fünfminütigem Stehen hat sich ein sehr feinteiliger, grauer Niederschlag abgesetzt. Nun wird abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Letztere Methode funktioniert jedoch nur, wenn, wie in diesem Fall, bereits sehr reines Produkt vorliegt. Ist das Produkt noch verunreinigt, so ölt das Hydrochinon aus, statt zu kristallisieren.

Bei der Berechnung der Ausbeute ist das in Chinhydronform zurückgewonnene Ausgangsprodukt in Abzug zu bringen.

2.1.3. (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-octyl-1,4,5-trihydroxy-benzol 12

Wie beim Dodecyl- und Tetradecylhomologen zeigt die Bildung von dunkelblauem Chinhydron an, daß eine Umsetzung mit Thioglycerin stattfindet. Nach der Entfernung des Chinhydrons verbleibt ein dunkelbraunes Öl. Nach der Reduktion mit SO_2 konnte jedoch nur ein Öl erhalten werden, welches auch nach mehrwöchigem Stehen im Kühlschrank nicht kristallisierte. Das Produkt enthielt soviel Verunreinigungen, daß eine vernünftige Aufreinigung aussichtslos erschien.

2.1.4. (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-decyl-1,4,5-tri- hydroxy-benzol 12

Beim Decylhomologen ergaben sich wie beim Octylhomologen enorme Kristallisationsschwierigkeiten. Nach einwöchigem Stehen im KÜHLSCHRANK kristallisierte zwar ein grünes Produkt aus, weitere Aufreinigungsversuche am stark verunreinigten Produkt scheiterten jedoch.

Allgemein läßt sich sagen, daß erst ab dem Dodecylhomologen die Kristallisationseigenschaften so gut sind, daß sauberes Produkt erhalten werden kann.

2.2.1. Darstellung von 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-do- decyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 13

Ansatz:

<u>12</u> (Dodecylhomologes):	2g = 5,2 mMol
Silberoxid (frisch gefällt):	3,5g = 15 mMol
Na ₂ SO ₄ (wasserfrei):	5g
Ether (absolut):	200 ml

Die wesentlichste Abwandlung gegenüber in der Literatur (26) (27) beschriebenen Oxidationen mit Silberoxid besteht darin, daß absoluter Ether verwendet wurde. Mit nicht vorbehandeltem Ether liegt das Silberoxid nach der Oxidation in kolloidaler Form vor, was Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und Ausbeuteverluste bewirkt.

Außerdem sind die Abwandlungen bei der Darstellung des Silberoxids zu beachten.

Das Hydrochinon wird in Ether unter Rühren gelöst und das Silberoxid zugegeben. Dann wird der Inhalt des Rundkolbens mit einem mit CaCl₂ gefüllten Trockenrohr vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Der Reaktionsansatz muß außerdem wasserfreies Na₂SO₄ enthalten, damit das bei der Oxidation freiwerdende Wasser gebunden wird. Der Ansatz wird nun eine Stunde lang gerührt. Bereits beim Zugabe des Silberoxids kann beobachtet werden, wie die Lösung

sich in unmittelbarer Umgebung des Silberoxids rötlich verfärbt.

Danach wird über eine mit Silicagel belegte Nutsche bei geringem Unterdruck abgenutscht. Die rötlich-gelbe etherische Lösung wird nun mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Anschließend wird der Ether abgetrennt, worauf ein braunes Öl zurückbleibt. Dieses wird in ca. 30 ml Ethanol gelöst und unter Rühren mit soviel Wasser versetzt, daß sich die Lösung gerade noch nicht trübt.

Dann wird zunächst im Kühlschrank, anschließend in Eis/ NaCl gekühlt. Dabei kristallisieren winzige Kristalle, die aber als Dispersion in der Lösung vorliegen. Durch weitere Zugabe von Wasser kann die Menge des kristallisierten Produkts noch gesteigert werden.

Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank ist das Produkt immer noch nicht sedimentiert, ebenso wie sich einstündiges Zentrifugieren als zwecklos erwies.

Nach Zugabe von 50 ml einer gesättigten NaCl -Lösung erfolgte jedoch Flockung und das Produkt konnte abzentrifugiert werden. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung und Trocknen im Hochvakuum erhält man ein graubeiges Produkt.

Die Ausbeute bei dieser Reaktion kann beträchtlich schwanken. Bereits bei kleineren Verunreinigungen des Produkts erfolgt keine Kristallisation mehr, man erhält vielmehr wieder ein Öl.

2.2.1.1. Herstellung des Silberoxids

Hierzu bedient man sich Silberoxids aus früheren Oxidationen oder elementaren Silbers. Das Metall oder Oxid wird in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Danach kühlt man im Eisbad und gibt aus einer Pipette in sehr kleinen Portionen konzentrierte Natronlauge zu. Es kommt zu einer sehr heftigen Neutralisationsreaktion, wobei es stark aufspritzen kann. Deshalb sollte ein Enghals-Erlenmeyerkolben verwendet werden.

Nach Überschreiten des Neutralpunktes fällt schwarz-braunes Ag_2O aus, das zum Boden sedimentiert. Erfolgt bei weiterer Laugenzu-

gabe keine Reaktion mit der überstehenden Lösung mehr, so ist die Umsetzung vollständig.

Die Fällung aus konzentrierten Lösungen ist sehr wichtig, weil dadurch ein grobkristalliner Niederschlag erhalten wird. Der grobgefällte Niederschlag hat gegenüber dem feinkristallinen, welcher aus verdünnten Lösungen erhalten wird, folgende Vorteile:

- 1) Das grobkristalline Ag_2O läßt sich wesentlich besser abnutschen, während das feinkristalline Produkt dazu neigt, in kolloidaler Form vorzuliegen, und beim Abnutschen den Filter entweder zu verstopfen, oder durch diesen hindurch zugehen.
- 2) Mit grobkristallinem Ag_2O erhält man bessere Ausbeuten. Vermutlich werden am feinkristallinen Ag_2O an der sehr großen Oberfläche erhebliche Mengen Produkt adsorbiert, die bei der Aufarbeitung nicht zurückgewonnen werden können.

Nach dem Ausfällen des Ag_2O nutschts man selbiges ab, und wäscht zuerst gründlich mit Wasser. Zur Entfernung des Wassers wäscht man nacheinander mit 96%igem Ethanol, 99%igem Ethanol und mit Ether. Das auf diese Weise erhaltene Ag_2O wird sofort zu Oxidation weiterverwendet.

2.2.2. Darstellung von 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-2-n-tetradecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 13

Ansatz:

<u>12</u> (Tetradecylhomologes):	2g = 4,9 mmol
Silberoxid (frisch gefällt):	3,5g = 15 mmol
Na_2SO_4 (wasserfrei):	5g
Ether (absolut):	200 ml

Die Darstellung obiger Verbindung ist völlig analog zu der Vorgehensweise beim Dodecylhomologen. Auf eine erneute Beschreibung an dieser Stelle kann daher verzichtet werden.

Ausbeute:

0,85g = 42,8% d. Th.

2.3.1. Bis-3,6-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio-)2-n-tetradecyl-
5-hydroxy-1,4-benzochinon 14

Ansatz:

<u>13</u> (Tetradecylhomologes):	0,9g = 2,2 mMol
Thioglycerin:	1g = 9,2 mMol
Chloroform:	90 ml

Darstellung:

Obiger Ansatz wurde unter Stickstoffatmosphäre über Nacht gerührt und vier Tage lichtgeschützt stehengelassen.

Die grünliche Lösung wurde auf 50 ml eingeeengt. Nach einigen Stunden begann ein weißer Festkörper auszukristallisieren, worauf die Lösung in den Kühlschrank gestellt wurde.

Nach ca. 12 Stunden wurde abgesaugt und der Festkörper getrocknet. Bei näherer Untersuchung stellte sich dieser als das Disulfid des Thioglycerins heraus.

Um restliches Disulfid aus dem Filtrat zu entfernen wurde mit Ether/H₂O ausgeschüttelt, und der Ether anschließend wieder abgetrennt. Es verblieb ein dunkles Öl, das trotz mehrerer Versuche (Ethanol/Wasser, Petrolether/Ether, Ethanol u. a.) nicht kristallisierte. Die erhaltenen Spektren des Öls waren wegen sehr schlechter Auflösung nicht mehr auswertbar. Die Wasserlöslichkeit des erhaltenen Öls gegenüber der Ausgangsverbindung schien sich ebenfalls nicht verbessert zu haben. Vermutlich wurde Ausgangsprodukt isoliert, das wegen Verunreinigungen nicht kristallisierte.

Ergänzend wurde ein Ansatz bei erhöhter Reaktionstemperatur versucht:

Ansatz:

<u>13</u> (Tetradecylhomologes):	0,9g = 2,2 mMol
Thioglycerin:	1g = 9,2 mMol
Chloroform:	20 ml

Darstellung:

Obiger Ansatz wurde unter Stickstoff bei 50°C sechs Stunden lang

gerührt. Die Farbe der Lösung verdunkelte sich dabei etwas.

Nach dem Abtrennen des Chloroforms wurde in 20 ml Ethanol aufgenommen und mit ca. 150 ml Wasser versetzt, wodurch das Thioglycerin und evt. Disulfid in Lösung bleibt, während das Produkt wieder ausölt.

Es konnte aber weder aus dem Öl, noch aus der wässrigen Phase zweifach mit Thioglycerin substituiertes Produkt 14 isoliert werden. Die erhaltenen Spektren waren mangels Auflösung nicht zu interpretieren.

3.1. Synthese von (3,6-Dihydroxy-phenyl)-alkyl-keton 4

Die Ansatzgröße des im folgenden beschriebenen Darstellungsverfahrens sollte nicht wesentlich überschritten werden, da dies Schwierigkeiten bei der sauberen Aufarbeitung und damit Ausbeuteverluste nach sich ziehen würde.

Ansatz:

Hydrochinon:	0,6 Mol
Fettsäure:	0,6 Mol
Bortrifluorid:	im Überschuß

Darstellung:

In einen 1l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Einleitungsrohr mit Fritte und Thermometer legt man das vorher gut gemischte Edukt vor und erwärmt mittels Ölbad auf 78-80°C.

Sobald die Carbonsäure zu Schmelzen beginnt (bei ca. 45°C Ölbadtemperatur) wird Bortrifluorid eingeleitet, wobei gleichzeitig mit dem Magnetührer kräftig gerührt wird.

Der Gasstrom wird so eingeregelt, daß möglichst wenig Bortrifluorid durch die nachgeschaltete, mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche entweicht.

In der Anfangsphase der Gaseinleitung sollte die Apparatur überwacht werden, da die Gefahr besteht, daß durch zu heftige Reaktion ein Unterdruck entsteht, so daß Flüssigkeit zurückgesaugt wird. Dem kann dann leicht durch weiteres Aufdrehen des Gasventils begegnet werden.

Bereits zu Anfang des Gaseinleitens verfärbt sich der darüberliegende Festkörper gelb. Nach Erreichen der Solltemperatur ist die Carbonsäure vollständig geschmolzen (bei höher schmelzenden Fettsäuren ist eine entsprechend höhere Temperatur einzustellen). Das bei dieser Temperatur noch feste Hydrochinon wird in der gelben Schmelze kräftig aufgewirbelt. Nach einiger Zeit erhält man eine homogene Schmelze, die am Anfang noch gelb ist, sich aber im Reaktionsverlauf immer dunkler färbt, bis sie rotbraun ist.

Nach einer Reaktionsdauer von 3 1/2 Stunden kann durch Wiegen des Reaktionsgefäßes festgestellt werden, daß BF_3 im Überschuß aufgenommen wurde. Das Gaseinleiten kann somit eingestellt werden.

Nun wird die Temperatur für 45 Minuten auf 100°C , dann innerhalb von 45 Minuten langsam auf 140°C erhöht. Dabei kann, wenn nicht kräftig gerührt wird, eine intensive Schaumbildung auftreten.

Nach Abkühlen auf 110°C gießt man die Schmelze in kleinen Portionen in ein 5l-Becherglas, das 1800 ml 5%iger Na_2CO_3 -Lösung enthält. Bei zu schneller Zugabe bilden sich Klumpen, was beim anschließenden Aufheizen zu intensiver Schaumbildung führt. Nach jeder Zugabe sollte 2-3 Minuten gewartet werden, bevor das Gefäß kräftig umgeschwenkt wird. Dabei tritt infolge der CO_2 -Entwicklung eine u. U. sehr intensive Schaumbildung auf. Gießt man die Schmelze, ebenfalls portionsweise in eine stark gerührte Natriumcarbonatlösung ein, so ist die Schaumentwicklung äußerst heftig und es muß meist für 10 bis 20 Minuten unterbrochen werden, bis der Schaum wieder zerstört ist. Die noch nicht verbrauchte Schmelze sollte zwischen dem Eingießen auf 110°C gehalten werden. Am Kolben anhaftende Reste können schließlich mit kochendem Wasser geschmolzen und herausgespült werden.

Im Reaktionsgefäß verbleibt ein grauer Festkörper. Die Natriumcarbonatlösung wird nun unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt, währenddessen das Reaktionsprodukt schmilzt. Anschließend läßt man, ebenfalls unter kräftigem Rühren, auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält kleine, grünbraune Kugeln, die abgenutscht und im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet werden (mind. 2 Tage).

Dieses Rohprodukt kann aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Aus Cyclohexan erhält man je nach Konzentration der Lösung leicht glänzende, nadelförmige, farblos-beige bis gelbe Kristalle. Aus Cyclohexan/Petrolether kristallisieren beige bis gelbe, aus Ethanol gelbe Nadeln, aus Toluol/Petrolether nadelförmige, gelbliche bis leicht braune Kristalle. Am geeignetsten erscheint das Umkristallisieren von kleinen Mengen aus Cyclohexan. Für große Mengen ist aber Toluol/Cyclohexan oder

Toluol/Petrolether vorteilhafter, zumal das Produkt auch damit nahezu zu 100% HPLC-rein wird.

Für den beschriebenen Reaktionsansatz löst man das getrocknete Rohprodukt in einem Liter Toluol. Dann füllt man bei einer Temperatur von 60°C langsam, unter Beibehaltung der Temperatur, mit Petrolether auf 3l auf.

Beim Abkühlen kristallisieren feine Nadeln aus, die abgenutscht und mit Petrolether gewaschen werden. Anschließend wird im Exsikkator über Paraffin getrocknet.

3.2. Darstellung von n-Alkylhydrochinon 5

Ansatz:

<u>4:</u>	342 mMol
Zinkamalgam (Granalien):	168 g
Salzsäure (1:1 verd. m. Wasser):	635 ml
Toluol:	300 ml

Herstellung des Zinkamalgams:

Ansatz:

Zinkgranalien:	160g
Quecksilber(II)chlorid:	8g
Wasser:	160 ml
Salzsäure (conc.):	8 ml

Darstellung:

Die Zinkgranalien und das HgCl_2 legt man in einem Erlenmeyerkolben vor, und gibt die vorbereitete Mischung aus Salzsäure und Wasser zu. Während das Ganze 5 Minuten gut umgeschwenkt wird, bildet sich das silbrig glänzende Amalgam. Die überstehende Lösung dekantiert man ab, wäscht das Amalgam 3x mit Wasser, und verarbeitet es sofort weiter.

Reduktion:

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler legt man die halbkonzentrierte Salzsäure, das Zinkamalgam und das Toluol vor, und rührt schließlich 4 ein. Beim Erwärmen (Ölbadtemperatur 80-90°C, Kontaktthermometer) löst sich letzteres in Toluol.

Nun rührt man 24 Stunden so heftig bei obiger Temperatur, daß sich eine Emulsion bildet. Diese verfärbt sich bereits nach 30 Minuten von gelb nach dunkelbraun, um sich im weiteren Reaktionsverlauf wieder nach Gelb aufzuhellen.

Nach 24 Stunden ergänzt man den Ansatz mit 210g frisch hergestelltem Zinkamalgam und 50 ml HCl (conc.).

Nun rührt man 24 Stunden weiter. Die Vollständigkeit der Umsetzung kann folgendermaßen überprüft werden:

Man löst einen Tropfen der Toluolphase in einem ml Ethanol und gibt einen Tropfen wäßriger FeCl_3 -Lösung zu. Erfolgt eine Farbänderung von gelblich zu blaugrün, so ist noch Ausgangsprodukt vorhanden. Die Reaktion ist beendet, wenn die Probe bräunlich trüb wird.

Zur Aufarbeitung gießt man die noch heiße Mischung in einen vorgewärmten Scheidetrichter und trennt die Toluolphase ab. Die HCl/Wasser-Phase wird nochmals mit 100 ml heißem Toluol ausgeschüttelt. Falls das Produkt in der organischen Phase durch Abkühlen auskristallisiert, kann es durch Zugabe von Toluol wieder in Lösung gebracht werden.

Nach dem Abtrennen der Toluolphase wird diese auf 60°C erwärmt und portionsweise, damit die Temperatur nicht zu stark abfällt, auf 3000 ml mit Petrolether aufgefüllt. Beim Abkühlen bilden sich hellgraue, sehr feine Kristalle. Diese werden abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und über Paraffin getrocknet.

Aus dem Filtrat, das beim Absaugen des Produktes erhalten wird, konnte nichts verwertbares mehr gewonnen werden.

Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels verbleibt eine schwarze, zähflüssige Masse, die weder durch Trocknen an der HV, noch durch längeres Stehenlassen zur Kristallisation gebracht werden kann.

Da das erhaltene Produkt am HPLC eine Verunreinigung bei 6,2 Minuten (für $n = 10$), je nach Ansatz in der Menge von 4-8% bezüglich des Hauptpeaks, aufweist, empfiehlt es sich, nochmals aus Toluol/Petrolether, für kleinere Mengen besser aus n -Heptan, umzukristallisieren. Danach ist das Produkt HPLC-rein. Das Produkt sollte nicht am Sonnenlicht aufbewahrt werden, da es sich dort bräunlich verfärbt.

Obige Vorschrift kann für das Dodecylhomologe wörtlich übernommen werden.

Die Vorschrift für das Decylhomologe ist mit der Ausnahme, daß mit Reaktionszeiten zwischen 43 und 77 Stunden gerechnet werden muß, identisch.

3.3. Oxidationsmethoden zur Synthese von 2- n -Alkyl-1,4-benzochinon 6

3.3.1. Oxidation mit NO_2

Ansatz:

2-Alkyl-hydrochinon:

68 mmol

NO_2 aus der Gasbombe

Darstellung:

In einem waagrecht gestellten, mit einem Kühlmantel versehenen Glasrohr (Durchmesser 3 cm) wird das Hydrochinon auf der ganzen Länge gleichmäßig verteilt. Die Dicke der Hydrochinonschicht sollte dabei einen Zentimeter nicht überschreiten.

Der Kühlmantel wird mit 50°C warmem Wasser beschickt, damit das bei der Reaktion entstehende Wasser ausgetrieben wird.

Nun läßt man über diese Hydrochinonschicht ein Gemisch aus NO_2 und N_2 strömen. Wenn ausschließlich NO_2 verwendet wird, reagiert dieses sofort mit dem am Anfang des Rohrs befindlichen Hydrochinon sehr heftig, während am anderen Ende des Rohrs nichts mehr ankommt.

Das angebotene NO_2 wird sofort verbraucht, wobei sich die Schicht-

oberfläche von weiß ins blaue verfärbt und im weiteren Reaktionsverlauf gelb wird. Während man weiter NO_2/N_2 einströmen läßt, kann man beobachten, daß sich zwischen der oberen, bereits oxidierten gelben Schicht und dem weißen Hydrochinon in der unteren Schicht ein feiner blauer Strich zieht, der mit zunehmender Reaktionsdauer weiter nach unten wandert. Dieser Strich stellt die Reaktionsfront dar, an der sich naturgemäß das Chinhydron aus Edukt und Produkt bilden muß.

Die Reaktion ist zu beenden, wenn der blaue Strich am Boden des Glasrohrs erschienen und ebenfalls gelb geworden ist.

Wurde das Hydrochinon zu hoch aufgeschichtet, so verlängert sich die Reaktionsdauer und das zuerst gebildete, ganz oben befindliche Chinon beginnt weich und bräunlich zu werden.

Weiterhin ist zu beachten, daß die Reaktionsdauer mit zunehmender Verdünnung des NO_2 mit Stickstoff zwar erheblich steigt, in gleichem Maße läßt sich damit aber auch die Ausbeute und der Reinheitsgrad verbessern.

Das Glasrohr wird nun mit Stickstoff gespült und zur Entfernung von eingeschlossenem NO_2 eine halbe Stunde an der Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Danach ist die gelbe Substanz im Glasrohr festgebacken und wird mit einem langen Spatel herausgekratzt und mit kaltem Ethanol verrührt. Darin lösen sich lediglich braune Verunreinigungen, während das 2-n-Alkyl-1,4-benzochinon ungelöst bleibt.

Nun nutsch man das Chinon ab und wäscht mit kaltem Ethanol. Das leuchtend gelbe Rohprodukt kann sodann aus Ethanol umkristallisiert werden. Es kristallisieren feine, gelbe Nadelchen, welche im Hochvakuum getrocknet werden.

3.3.2. Oxidation mit HNO_3 (conc.)

Ansatz:

2-n-Dodecylhydrochinon:

13 g = 46,68 mmol

55-60%ige HNO_3 :

im Überschuß

Darstellung: (23)

In einem 1l-Erlenmeyerkolben legt man ca. 200 ml HNO_3 vor. Unter Rühren wird langsam das 2-n-Dodecylhydrochinon in kleinen Portionen zugegeben. Je feinpulveriger das Hydrochinon ist, desto schneller verläuft die Oxidation. Die Substanz löst sich nicht in der HNO_3 , sondern schwimmt auf der Säure auf und kriecht an den Gefäßwänden empor. Dabei kann die intermediäre Bildung des Chinhydrons aus bereits gebildetem Chinon und Hydrochinon anhand der charakteristischen Blaufärbung beobachtet werden, die nach kurzer Zeit einem gelb- braunen Farbton weicht.

Gegen Ende der Zugabe wird die Farbe des Reaktionsgemisches zunehmend gelb, die Substanz dispergiert besser in der Säure und kriecht nicht mehr an der Glaswand hoch. Schließlich nimmt die Suspension eine leuchtend gelbe Farbe an. Damit ist die Oxidation beendet.

Während des beschriebenen Arbeitsvorgangs sollte die Temperatur der Suspension unter 50°C gehalten werden. Bei Überschreiten dieser Temperatur enze kann die Oxidation nicht mehr unter Kontrolle gehalten werden (heftiges Schäumen), und man erhält undefinierte Oxidationsprodukte.

Die gelbe Suspension wird über einen Glasfaltertiegel filtriert und gut mit Wasser gewaschen. Beim Waschen mit Wasser wird das anfangs feste Produkt zuweilen etwas ölig. Als Folge verstopft der Filter und der Waschvorgang wird sehr erschwert. Die Ausbeute sinkt dann auf 50% und das erhaltene Produkt zeigt alle Farbvariationen zwischen beige und braun, anstatt gelb zu werden. Am IR-Spektrum lassen sich jedoch keine Unterschiede zum gelben Produkt feststellen.

In jedem Fall empfiehlt es sich, zuerst die Salpetersäure so weit wie möglich abzusaugen, bevor mit Wasser gewaschen wird.

Das feuchte Rohprodukt wird im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet, und anschließend aus Diethylether/Ethanol (1:2) umkristallisiert. Man isoliert eine gelbe Substanz, welche im Hochvakuum getrocknet wird.

3.3.3. Oxidation mit Ag_2O

Ansatz:

2-n-Dodecylhydrochinon:	5,0g = 17,95 mmol
Silberoxid:	5,5g = 23,73 mmol
MgSO_4 (wasserfrei):	2,0g
Ether (absolut):	40 ml

Darstellung:

In einem 250 ml Rundkolben legt man die etherische Lösung des Hydrochinons vor und gibt wasserfreies MgSO_4 (zum Abfangen des bei der Reaktion entstehenden H_2O) und das frisch gefällte Ag_2O zu. Danach wird ein Trockenrohr mit CaCl_2 an dem Kolben angebracht und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Ag_2O wird nun wie folgt von der etherischen Lösung abgetrennt: Man rührt etwas Kieselgur in Ether ein und nutscht den Ether in einer Porzellannutsche ab. Es verbleibt eine möglichst 2-3 mm dicke Schicht Kieselgur auf der Porzellannutsche, über die nun die Reaktionsmischung abgesaugt wird. Selbst sehr feinteiliges Ag_2O verbleibt nun auf dem Filter. Das gelb-rote Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, und der gelbe Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält gelbe, feine Kristalle, die abgenutscht und im Exsikkator getrocknet werden.

3.3.4. Natriumdichromat als Oxidationsmittel

Ansatz:

2-n-Dodecylhydrochinon:	2,0g = 7,2 mmol
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$:	1,1g = 3,7 mmol
Schwefelsäure (30%ig):	20 ml

In einem 100 ml Rundkolben suspendiert man 2g Hydrochinon in 20 ml 30%iger Schwefelsäure. Dazu gibt man eine Natriumdichromatlösung, bestehend aus 1,1g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 8 ml Wasser. Dann kocht man 3-4 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 115°C . Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von rötlich-gelb nach grün.

Das Reaktionsgemisch läßt man zum Abkühlen stehen, wobei sich das Reaktionsprodukt als fester, bräunlicher Kuchen ausscheidet.

Nach dem Abnutschen und mehrmaligem Auswaschen mit Wasser und wenig Ethanol isoliert man ein gelbes Produkt, welches aus Ethanol umkristallisiert, gelbe Kristalle ergibt, die im Hochvakuum getrocknet einen Schmelzpunkt von 72-73°C (Lit. 81°C) aufweisen.

Ausbeute:

1,55g = 78% der Theorie

3.3.5. Oxidation mit $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$

Ansatz:

2-n-Dodecylhydrochinon:

1g = 3,6 mmol

FeCl_3 (in 100 ml H_2O):

20 g

Darstellung:

In einem Erlenmeyerkolben legt man die wäßrige FeCl_3 -Lösung vor, und rührt das Hydrochinon ein. Anschließend wird 10 Minuten gekocht. Die erhalten trübe Suspension kühlt man mit Eis ab, wobei sich zwei Phasen ausbilden. Die obere, organische, enthält das Produkt. Dieses wird abgetrennt, indem mit Ether ausgeschüttelt wird. Nach Abtrennen der etherischen Phase wird diese zunächst mit Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels entfernt man den Ether am Rotationsverdampfer und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Es kristallisiert ein gelber Festkörper, der abgenußt und im Exsikkator getrocknet wird.

Ausbeute:

0,7g = 70,5% d. Theorie

3.4. Darstellung von 2-n-Alkyl-5-(1,2-Dihydroxypropanyl-3-thio)-1,4-benzochinon 15

Ansatz:

2-n-Alkyl-1,4-benzochinon <u>6</u> :	102,7g = 0,372 Mol
Thioglycerin:	48,5 g = 0,449 Mol
Chloroform:	300 ml

Darstellung:

In einem 1l-Schlenkkolben löst man das Chinon in Chloroform und ergänzt den Ansatz durch Thioglycerin. Dann wird das Reaktionsgefäß mit einem Hg-Überdruckventil verschlossen, und dreimal abwechselnd mit der Wasserstrahlpumpe unter Rühren evakuiert, und mit sauerstofffreiem Stickstoff belüftet (die Lösung und die darüberliegende Atmosphäre sollte keinen Sauerstoff enthalten, um eine Oxidation des Thioglycerins zum Disulfid mit Luftsauerstoff zu unterbinden).

Nun kann beobachtet werden, wie sich der Kolbeninhalt leicht erwärmt, während sich seine rote Farbe verdunkelt.

Bereits nach einer Stunde kristallisieren orange, sehr feine Plättchen aus, die auf der Lösung aufschwimmen. Nach zwölfstündigem Stehen ist bereits soviel Produkt auskristallisiert, daß der Kolbeninhalt zu einem Brei erstarrt. Nach 48 Stunden ist die Reaktion beendet.

Das Produkt wird über einen großen Glasfiltertiegel abgenutscht und mit Ether solange gewaschen, bis die Farbe des Filtrats nicht mehr gelb, sondern farblos ist (das Produkt ist vollkommen unlöslich in Ether). Da alle anderen Reaktionskomponenten in Ether gut löslich sind, erhält man bereits ohne Umkristallisieren die reine Verbindung.

Das Produkt muß lediglich noch an der Luft getrocknet werden. Man erhält ein gelb-oranges Pulver.

3.5. 5-n-Dodecyl-2-(1,2-dihydroxypropanyl-3-thio)-hydrochinon 29

Beispiele für Reduktionen mit SO_2 finden sich in (16) (17)

Ansatz:

15:	1g = 2,6 mmol
Ethanol:	25 ml
Wasser:	70 ml
SO_2 :	im Überschuß aus der Gasbombe

Darstellung:

In einem mit Rückflußkühler und Einleitungsrohr ausgestatteten 100 ml Zweihalskolben wird das Chinon in 25 ml 96%igem Ethanol suspendiert. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch am Rückfluß. Gleichzeitig wird während 2 1/2 Stunden SO_2 eingeleitet. Im Laufe der Reaktion gibt man 70 ml Wasser portionsweise zum Reaktionsgemisch. Mit Fortschreiten der Reaktion löst sich das Chinon in der Suspension auf, und die Farbe geht von orange ins Gelbe über. Nach Beendigung des Gaseinleitens wird noch ca. drei Stunden am Rückfluß gekocht, bis der während des Gaseinleitens gebildete orange Schaum verschwunden ist, und die Lösung eine hellgelbe Farbe erlangt.

Nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einer weißen Gallerte, die portionsweise über eine Nutsche abgesaugt wird. Aus dem Niederschlag erhält man schließlich eine dünne, folienartige Schicht von weißer bis manchmal beiger Farbe.

Das Produkt wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Dazu gibt man die ethanolische Lösung der Substanz in das 20-fache Volumen an Wasser. Das Hydrochinon fällt aus.

Nach dem Abnutschen und Trocknen über CaCl_2 erhält man weiße, schuppenartige Plättchen, die relativ unscharfe Schmelzpunkte aufweisen.

3.6. Darstellung von 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-Dihydroxypropanyl-3-thio-)-hydrochinon 16

Ansatz:

Chinon <u>15</u> :	0,0523 Mol
Thioglycerin:	0,185 Mol
Chloroform:	350 ml

Darstellung:

In einem 1l-Schlenkkolben dispergiert man das Chinon in Chloroform und gibt das Thioglycerin zu. Dann setzt man einen Rückflußkühler mit Hg-Blubberer auf, und entzieht der Dispersion und der darüberliegenden Atmosphäre durch mehrmaliges Evakuieren und belüften mit sauerstofffreiem Stickstoff den Sauerstoff.

Der Ansatz wird nun 24 Stunden rückflußgekocht. Anfangs scheint das Chinon in HCCl_3 vollkommen unlöslich zu sein.

Nach einer Stunde beginnt es sich jedoch zu lösen, und nach zwei Stunden liegt eine klare, rote Lösung vor.

Diese wird weiter rückflußgekocht, bis sie sich nach ca. 24 Stunden ins Gelbe entfärbt hat.

Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abgetrennt. Es verbleibt ein rötliches Öl. Dieses wird in ca. 200 ml Ethanol gelöst, und in der Wärme unter Rühren portionsweise 150 ml Wasser zugegeben.

Beim Abkühlen kristallisiert ein sehr feiner, farbloser Niederschlag. Die Kristallisation setzt sich während einstündigem Stehen im Eisbad fort. Anschließend kühlt man mit Eis/Kochsalz für 2-3 Stunden noch weiter herunter.

Zur Kristallreifung läßt man 48 Stunden im Kühlschrank stehen. Nach dem Abnutschen und gründlichem Waschen mit Wasser (Entfernung des Thioglycerinüberschusses) verbleibt ein pastöser Rückstand, der sehr wasserhaltig ist.

Dieser wird in 600 ml kaltem Wasser dispergiert und weitere 48 Stunden im Kühlschrank belassen.

Nach erneutem Abnutschen und Waschen mit kaltem Wasser dispergiert man den Rückstand in 500 ml kaltem Wasser, gefriert mit

flüssigem Stickstoff, und stellt sofort in die Gefriertrocknungsanlage. Nach sieben Tagen erhält man ein grauweißes, sehr feinteiliges Produkt.

Die Darstellung des Decylhomologen entspricht weitgehend der obigen Vorschrift. Beim Kristallisieren aus Ethanol/Wasser scheidet sich beim Stehen im Kühlschrank ein farbloses Öl aus, das erst nach 4 Tagen zu kristallisieren beginnt. Nachdem während weiterer vier Tage Wasser (portionsweise) zugegeben wurde bis im Kühlschrank keine weitere Kristallisation erfolgt, wird abgenußt und gefriergetrocknet. Das erhaltene Produkt ist nicht pulvrig, sondern klebrig wachsartig. Dies ist der Grund dafür, daß die Schmelzpunktbestimmung und die Bestimmung des Schwefelgehalts nicht möglich ist.

3.7. Darstellung von 2-n-Alkyl-bis-3,5-(1,2-dihydroxy-propyl-3-thio)-1,4-benzochinon 17

Ansatz:

16 (fein gepulvert):	4,07 mMol
0,5n HNO ₃ :	400 ml

Darstellung:

Die Hauptmenge von 16 wird in 0,5n HNO₃ eingerührt. Parallel dazu werden einige Körnchen von 16 in ca. 5 ml 2n HNO₃ gegeben.

Nach ca. 15 Minuten beginnt sich die Substanz in der 2n HNO₃ rot zu verfärben. Gleichzeitig sind NO₂-Bläschen daran erkennbar. Nun wird diese kleinere Menge in den bis dahin noch unveränderten Hauptansatz gegossen.

Im Verlauf der nächsten Stunden (von Zeit zu Zeit kräftig durchrühren), verfärbt sich auch dieser Ansatz rot, wobei die Substanz durch die anhaftenden Gasbläschen oben aufschwimmt, und dabei etwas ölig wird.

Nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur befindet sich die Substanz wieder auf dem Boden des Reaktionsgefäßes. Sie ist wieder kristallisiert und hat sich gelb-orange aufgehellt.

Nun wird das Produkt abgenutscht und gründlich mit Wasser gewaschen.

Das Chinon wird in 600 ml Ethanol in der Wärme gelöst, und nach Abkühlen auf Raumtemperatur für 24 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Dabei kristallisieren orange Flitter aus, die sich NMR-spektroskopisch als 2-nAlkyl-5-(1,2-Dihydroxypropanyl-3-thio)-1,4-benzochinon 15 identifizieren lassen.

Das Produkt wird abgesaugt, und ca. 100 ml Ethanol vom Filtrat abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird wieder in den Kühlschrank gestellt. Kristallisiert nochmals 15 aus, so wird dieses abgenutscht, ansonsten wird das Filtrat auf ca. 300 ml eingeengt.

Nach Zugabe von ca. 50 ml Wasser wird wieder in den Kühlschrank gestellt, worauf das hellgelbe Produkt kristallisiert.

Falls dies nicht geschieht, muß noch mehr Wasser zugegeben werden.

Die Kristallisation wird durch weitere Wasserzugabe im Abstand von einigen Stunden vervollständigt.

Ein sichereres Verfahren ist es jedoch, nach jeder Wasserzugabe 24 Stunden im Kühlschrank stehen zu lassen, und das Produkt vor jeder weiteren Wasserzugabe abzunutschen. Schließlich verbleibt eine geringe Menge gelben Öls.

Die erhaltene, hellgelbe Substanz wird im Hochvakuum getrocknet, und lichtgeschützt aufbewahrt.

3.8. Synthese von 5-n-Dodecyl-2,3,6-tris-(1,2-dihydroxyprop-
anyl-3-thio)-hydrochinon 18

Ansatz:

17:

1g = 2,04 mmol

Thioglycerin:

ca. 5-6 ml

Darstellung:

Das Chinon wird in eine Ampulle eingefüllt, und mit Thioglycerin überschichtet. Dann wird die Ampulle bestückt und unter Stickstoff abgeschmolzen.

Während der nächsten fünf Tage wird die Ampulle in einem Trockenschrank (50°C) aufbewahrt. Im Verlauf der ersten Stunden löst sich das Chinon im Thioglycerin, worauf eine klare, gelbe Lösung entsteht. Nach fünf Tagen ist die Lösung fast farblos.

Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit 10 ml Ethanol versetzt, und solange Wasser zugegeben, bis die bei der Wasserzugabe entstehende Trübung gerade noch verschwindet.

Anschließend stellt man in den Kühlschrank. Nach zwei Stunden hat sich ein gelbliches Öl abgesetzt und die darüberstehende Lösung ist trüb. Nach zwei Tagen ist das Ganze kristallisiert und kann abgenutscht werden (gut mit Wasser nachwaschen).

Nach abermaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser wird der Festkörper abgenutscht, gut mit Wasser gewaschen und gefriergetrocknet. Es verbleibt ein weißer, feinpulvriger Festkörper.

4.1. (3,6-Dihydroxy-4-methyl-phenyl)-n-alkyl-ketone 7

Ansatz:

Toluhydrochinon:	0,6 Mol
Fettsäure:	0,6 Mol
BF ₃ :	im Überschuß

Darstellung:

In einem 1l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Einleitungsrohr mit Fritte und Thermometer legt man das vorher gut gemischte Edukt vor und erwärmt mittels Ölbad auf 78-80°C. Sobald die Carbonsäure zu Schmelzen beginnt wird Bortrifluorid eingeleitet, wobei gleichzeitig mit dem Magnetrührer kräftig gerührt wird. Der Gasstrom wird so eingeregelt, daß möglichst wenig Bortrifluorid durch die nachgeschaltete, mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche entweicht.

Nach Erreichen der Solltemperatur ist die Carbonsäure vollständig geschmolzen. Das bei dieser Temperatur noch feste Toluhydrochinon wird in der gelben Schmelze kräftig aufgewirbelt.

Nach einiger Zeit erhält man eine homogene Schmelze, die am Anfang noch hellgelb ist, sich aber im Reaktionsverlauf immer dunkler färbt, bis sie rotbraun ist.

Nach einer Reaktionsdauer von 3 1/2 Stunden kann durch Wiegen des Reaktionsgefäßes festgestellt werden, daß BF₃ im Überschuß aufgenommen wurde. Das Gaseinleiten kann somit eingestellt werden.

Nun wird die Temperatur für eine Stunde auf 100°C und für eine weitere Stunde auf 140°C erhöht. Die Farbe der Schmelze erscheint nun gelbgrün.

Nach Abkühlen auf 110°C gießt man die Schmelze in kleinen Portionen in 1500 ml 5%-ige Na₂CO₃-Lösung. Nach jeder Zugabe sollte 2-3 Minuten gewartet werden, bevor das Gefäß kräftig umgeschwenkt wird. Dabei tritt infolge der CO₂-Entwicklung eine leichte Schaumbildung auf. Gießt man die Schmelze ebenfalls portionsweise in eine stark gerührte Natriumcarbonatlösung ein, ist die Schaumentwicklung äußerst heftig und es muß meist für 10 bis 20 Minuten unterbrochen werden, bis der Schaum wieder zerstört ist.

Im Reaktionsgefäß verbleibt ein grauer Festkörper. Die Natriumcarbonatlösung wird nun unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt, währenddessen das Reaktionsprodukt schmilzt. Anschließend läßt man, ebenfalls unter kräftigem Rühren, auf Raumtemperatur abkühlen. Man erhält kleine, dunkelbraune bis schwarze Kugeln, die abgenutscht und im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet werden.

Die Aufarbeitung des Produktes erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether/Toluol oder Cyclohexan.

Aus Cyclohexan erhält man grünlich verfärbte, nadelförmige Kristalle. Mit Petrolether/Toluol bilden sich bräunliche Nadeln aus, die beim Waschen mit Petrolether ebenfalls grünlich werden.

Beide Produkte erweisen sich sowohl spektroskopisch, am HPLC und in der Elementaranalyse als identisch, auch den Reinheitsgrad betreffend.

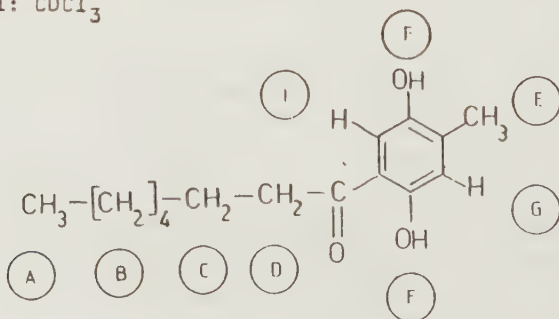
Nach dem Umkristallisieren aus Petrolether/Toluol destilliert man das Lösungsmittel weitgehend ab, und gibt in der Hitze Petrolether zu. Auf diese Weise erhält man gegebenenfalls eine zweite Fraktion des Produktes, das denselben Reinheitsgrad wie die erste Fraktion aufweist.

Die auf gleiche Weise hergestellte dritte Fraktion kristallisiert als graugrüne, watteartige Substanz aus, die sich im NMR als Gemisch aus den beiden möglichen Isomeren (die Friedel-Crafts-Acylierung kann in Position 5 und 6 am aromatischen Ring stattfinden).

Diese dritte Fraktion wurde im Fall des Dodecylhomologen am NMR und im HPLC untersucht:

^1H -NMR-Spektrum:

Lösungsmittel: CDCl_3



Banden (ppm)	Protonengruppe	
7,24	CDCl ₃	Singulett
7,10-6,73	G + I	Multiplett
5,72	F	breites Singulett
2,94-2,74	D	doppeltes Triplett
2,30, 2,18	E	doppeltes Singulett
1,67	C	Triplett
1,23	B	Singulett
1,00-0,80	A	Multiplett

HPLC:

Verwendete Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

Retentionszeit:

$\lambda = 265 \text{ nm}$

Eluens	Peak I	PeakII
100% MeOH:	2,93 Min	3,03 Min
95% MeOH:	4,05 Min	4,35 Min
90% MeOH:	6,75 Min	7,58 Min
85% MeOH:	12,40 Min	14,50 Min

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in der dritten Fraktion insgesamt zwei Substanzen enthalten sind (vermutlich die beiden Isomeren), die im Intensitätsverhältnis von 1:1 im HPLC-Diagramm sichtbar sind. Verunreinigungen sind nicht ersichtlich.

4.2.1. 5-n-Dodecyl-2-methyl-hydrochinon 8

Ansatz:

7 (Dodecylhomologes):	80g = 0,26 Mol
Zinkamalgam (Granalien):	489g
Wasser:	220 ml
Salzsäure (conc.):	444 ml
Toluol:	200 ml

Darstellung:

Zur Darstellung des Zinkamalgams siehe 3.2.

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wird 7 in 200 ml Toluol unter Erwärmen (Ölbad 80-90°C, Kontaktthermometer) gelöst. Währenddessen wird das Amalgam (1/3 Ansatz) und eine Lösung von 148 ml Salzsäure (conc.) in 148 ml Wasser bereitet, zum Reaktionsgemisch gegeben, und 16 Stunden bei obiger Temperatur so kräftig gerührt, daß sich eine Emulsion bildet.

Die Emulsion verfärbt sich bereits nach 30 Minuten von gelb nach dunkelbraun, um sich im weiteren Reaktionsverlauf wieder nach gelb aufzuhellen.

Danach wird abermals Amalgam (1/3 Ansatz) sowie diesmal eine Lösung von 148 ml Salzsäure (conc.) in 74 ml Wasser (2:1) dem Reaktionsgemisch zugegeben und weitere acht Stunden gerührt.

Anschließend wird der letzte 1/3-Ansatz des Amalgams und 148 ml HCl (conc.) ohne Wasser zugesetzt und nochmals 16 Stunden kräftig gerührt.

Das Reaktionsende zeigt sich an, wenn die anfangs braune Emulsion sich hellgelb verfärbt hat, und die FeCl_3 -Probe (Lösen von 1 Tropfen der Toluolphase in 1 ml Ethanol und Zugabe von 1 Tropfen wässriger FeCl_3 -Lösung) keine Reaktion, d. h. keine Farbänderung nach blau zeigt.

Zur Aufarbeitung gießt man die noch heiße Mischung in einen vorgewärmten Scheidetrichter und trennt die Toluolphase ab. Die HCl/Wasser-Phase wird nochmals mit 100 ml heißem Toluol ausgeschüttelt. Die beiden Toluolphasen werden vereinigt und mit heißem Wasser ausgeschüttelt.

Falls das Produkt in der organischen Phase durch Abkühlen auskris-

tallisiert, kann es durch Zugabe von Toluol wieder in Lösung gebracht werden.

Nach dem Abtrennen der Toluolphase wird diese auf 70°C erwärmt und portionsweise, damit die Temperatur nicht zu stark abfällt, auf 2 l mit Petrolether aufgefüllt.

Beim Abkühlen bilden sich hellgraue, sehr feine Kristalle. Diese werden abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und über Paraffin getrocknet.

Aus dem Filtrat, das beim Absaugen des Produktes erhalten wird, konnte nichts Verwertbares mehr gewonnen werden.

Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels verbleibt eine schwarze, zähflüssige Masse, die weder durch Trocknen an der HV, noch durch längeres Stehenlassen zur Kristallisation gebracht werden kann. Es verbleibt ein teerartiger Rückstand, der, wie das HPLC aufzeigt, aus einer Vielzahl von Komponenten besteht.

Untersuchung des teerartigen Rückstands:

¹H-NMR-Spektrum:

in CDCl₃

Banden (ppm)	Protonengruppe
7,24	CDCl ₃
7,16-6,46	Multiplett aromatischer Protonen
3,1-2,0	Multiplett der ringständigen CH ₃ - und CH ₂ -Protonen
0,86,	Singulett der Alkylkette
0,79	Triplett der endständigen Alkyl-CH ₃ -Gruppe

HPLC:

<u>Retentionszeiten:</u>	Hauptpeak	6,30 Minuten
	1 Peak	8,90 Minuten
$\lambda = 297 \text{ nm}$	1 Peak	5,50 Minuten
	1 Peak	0,95 Minuten
	10 Peaks	2-4 Minuten

Säule: Shandon ODS, Hypersil (250/4,6 mm)

Eluens: Methanol 95%ig

Am HPLC ist somit ersichtlich, daß das Gemisch aus einer Vielzahl von Komponenten besteht, und daß kein 5-n-Dodecyl-2-methylhydrochinon in nennenswerter Menge darin enthalten ist.

4.2.2. 5-n-Decyl-2-methyl-hydrochinon 8

Im Folgenden sind zwei Varianten aufgezeigt, wobei für die eine ausschließlich Zinkraspeln, für die andere zunächst Zinkgranalien, und im Verlauf der Reaktion Zinkraspeln verwendet werden.

Ansatz 1:

<u>7</u> (Decylhomologes):	95,9g = 0,34 Mol
Toluol:	200ml
Zinkamalgame (Raspeln):	220g
HCl (1:1 verdünnt):	630 ml

Darstellung:

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer legt man die HCl vor und gibt das Amalgam zu. Nach Zugabe des Toluols und von 7 erwärmt man auf eine Ölbadtemperatur von 80°C und rührt gleichzeitig sehr intensiv. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich zunächst bräunlich und hellt sich im Verlauf von 24 Stunden wieder auf.

Die insgesamt 56-stündige Reaktionszeit teilt sich nun wie folgt auf:

Nach 20 Stunden gibt man 90g, nach weiteren 20 Stunden 50g frisches Zinkamalgame (hergestellt aus Zinkraspeln) zu. Sechs Stunden später ergänzt man wiederum mit 50g Zinkamalgame (Raspeln) und gibt 50 ml HCl (conc.) durch den Kühler zu. Nach weiteren zehn Stunden zeigt der FeCl_3 -Test durch negative Farbreaktion das Ende der Reduktion an. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die wäßrige Phase absolut farblos ist.

Die wäßrige Phase wird heiß im Scheidetrichter abgetrennt. Dieser Vorgang sollte möglichst rasch beendet sein, da das Produkt sonst bereits im Scheidetrichter auskristallisiert.

Die organische Phase wird dann mit Toluol auf einen Liter verdünnt, erwärmt, und langsam, bei gleichzeitigem Erwärmen, mit zwei Liter

Petrolether versetzt. Es kristallisieren bereits nach kurzer Zeit farblose Kristalle aus.

Nach Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt und mit Petrolether gewaschen.

Ausbeute: 68,2g = 71,2%

Ansatz 2: Reaktionsdauer: 184 Stunden

<u>7</u> (Decylhomologes):	112,7g = 0,4 Mol
Zinkamalgal (Granalien):	210g
HCl (1:1 verdünnt):	700 ml
Toluol:	200 ml

Darstellung:

Die Reaktionsbedingungen sind identisch mit denen des obigen Ansatzes. Die Ergänzung des Ansatzes mit Zinkamalgal teilt sich während der 184-stündigen Reaktionsdauer wie folgt auf:

2. Tag: Zugabe von 105g Zinkamalgal (Granalien)
3. Tag: Zugabe von 105g Zinkamalgal (Granalien, 50 ml Toluol und 50 ml HCl (conc.))
4. Tag: Zugabe von 105g Zinkamalgal (Granalien)
6. Tag: Zugabe von 60g Zinkamalgal (Raspeln)
8. Tag: Zugabe von 105g Zinkamalgal (Raspeln) und 50 ml HCl
9. Tag: Reaktion beendet (FeCl_3 -Test)

Nach dem Abtrennen der organischen Phase und Umkristallisieren aus 1 Liter Toluol und zwei Liter Petrolether kristallisiert sehr sauberes Produkt aus.

Ausbeute: 96,7g = 90,35%

4.2.3. 5-n-Octyl-2-methyl-hydrochinon 8

Ansatz:

<u>7</u> (Octylhomologes):	73,75g = 0,29 Mol
Zinkamalgal (Raspeln):	210g
HCl (1:1 verdünnt):	635 ml
Toluol:	200 ml

Darstellung:

Obiger Ansatz wird bei gleichen Reaktionsbedingungen wie in 4.2.1. zusammengegeben und intensiv gerührt. Das Reaktionsende wird nach 30 Stunden durch braun-gelbe Trübung beim FeCl_3 -Test angezeigt. Dann wird noch 150 ml warmes Toluol zugegeben und abgetrennt.

Nach dem Waschen der organischen Phase (siehe 4.2.1.) wird diese erwärmt und portionsweise mit insgesamt zwei Liter Petroletner versetzt. Es kristallisiert eine grau-weiße Substanz aus, die abgutscht und getrocknet wird.

Ausbeute: 53,2g = 76,4%

4.2.4. 5-n-Tetradecyl-2-methyl-hydrochinon 8

Ansatz:

<u>7</u> (Tetradecylhomologes):	115,11g = 0,344 Mol
Zinkamalgam (Raspeln):	210g
HCl (1:1):	635 ml
Toluol:	250 ml

Darstellung:

Die Reaktionsdauer des obigen Ansatzes beträgt bei den üblichen Bedingungen 67 Stunden. Nach 24 Stunden wird 105g Zinkamalgam, 100 ml HCl (conc.) zugegeben.

19 Stunden später ist die Reaktion beendet.

Die Aufarbeitung geschieht in der üblichen Weise.

4.3. Darstellung von 5-n-Alkyl-2-methyl-1,4-benzochinon 9

Ansatz:

<u>8</u> :	34 mMol
Salpetersäure (65%):	300 ml

Darstellung:

In einem Erlenmeyerkolben legt man die Salpetersäure vor, und gibt unter kräftigem Rühren portionsweise 8 hinzu.

Es entstehen sofort nitrose Gase und die Farbe des auf der Salpetersäure aufschwimmenden Festkörpers wechselt mit zunehmendem Reaktionsgrad von hellgrau nach gelb.

Nach weiterem Rühren über Nacht schwimmt ein gelber Festkörper auf der Salpetersäure, der abgenutscht und gründlich mit Wasser gewaschen wird.

Beim Umkristallisieren aus 250 ml reinem Ethanol bilden sich gelbe, feine Nadeln, während man aus einem Gemisch von 240 ml Ethanol/Ether im Verhältnis 2:1 feine, gelbe Blättchen erhält.

Die Substanz ist etwas lichtempfindlich, d. h. die hellgelben Nadeln und Blättchen färben sich je nach Stärke der Lichteinstrahlung innerhalb von 2-5 Tagen dunkelgelb bis orange.

4.4. Darstellung von 3-(1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl-2-methyl-hydrochinon 20

Ansatz:

<u>9</u> :	17 mMol
Thioglycerin:	42 mMol
Chloroform:	170 ml

Darstellung:

Obiger Ansatz wird 30 Stunden (bei größeren Ansätzen 50 bis 60 Stunden) unter Stickstoff rückflußgekocht. Anschließend trennt man das Chloroform ab. Zeigt das zurückbleibende Öl eine rote

Farbe, so ist die Umsetzung noch nicht vollständig abgelaufen. Man gibt das Chloroform und 1g Thioglycerin wieder zu und kocht weitere 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre.

Ist die Farbe des zurückbleibenden Öls eher gelblich, so läßt man das Öl zwei Tage lang unter Stickstoff stehen, um den Reaktionsumsatz zu vervollständigen.

Zur Aufarbeitung wird das Öl in 100 ml Ethanol erwärmt, und solange in kleinen Portionen Wasser zugegeben, bis sich die dadurch anfänglich entstehende Trübung der Lösung gerade noch auflöst. Anschließend läßt man langsam abkühlen.

Bei Raumtemperatur beginnt die Kristallisation eines weißen Festkörpers, die durch eintägiges Stehen im Kühlschrank vervollständigt wird. Beim Octyl- und Decylhomologen setzt zunächst keine Kristallisation ein, sondern das Produkt ölt wieder aus. Beim mehrtägigen Stehen im Kühlschrank erfolgt schließlich doch Kristallisation.

Man gibt abermals 150 ml Wasser zu und läßt 1-3 Tage im Kühlschrank stehen.

Nachdem bei weiterer Wasserzugabe keine Trübung mehr erfolgt, wird das weiße Produkt abgenutscht und mit Wasser gründlich gewaschen.

Schließlich wird das sehr wasserhaltige Produkt gefriergetrocknet.

Man erhält in allen Fällen Gemische der beiden möglichen Isomeren.

4.5. Darstellung von (1,2-Dihydroxypropyl-3-thio)-5-n-alkyl- -2-methyl-1,4-benzochinon 21

In einem waagrecht gestellten, mit einem Kühlmantel versehenen Glasrohr (Durchmesser 3 cm) wird das Hydrochinon auf der ganzen Länge gleichmäßig verteilt. Die Dicke der Hydrochinonschicht sollte dabei einen Zentimeter nicht überschreiten.

Der Kühlmantel wird mit 50° warmem Wasser beschickt, damit das bei der Reaktion entstehende Wasser ausgetrieben wird.

Nun läßt man über diese Hydrochinonschicht ein Gemisch aus NO₂ und N₂ strömen. Wenn ausschließlich NO₂ verwendet wird, reagiert dieses sofort mit dem am Anfang des Rohrs befindlichen Hydrochinon sehr heftig, während am anderen Ende des Rohrs nichts mehr ankommt.

Das angebotene NO₂ wird sofort verbraucht, wobei sich das Hydrochinon an der Oberfläche leuchtend rot verfärbt. Durch gelegentliches Drehen des Reaktionsrohrs wird dafür gesorgt, daß das gesamte Hydrochinon mit dem NO₂ in Kontakt kommt.

Die nunmehr roten Kristalle werden im weiteren Verlauf der Oxidation weich und beginnen zu zerfließen. Die NO₂-Zufuhr wird solange aufrechterhalten, bis das Reaktionsprodukt sich nach orange aufgehellt hat.

Das Produkt wird nun mit Ether aus dem Glasrohr herausgelöst, und der Ether anschließend wieder abgetrennt. Es verbleibt ein gelber Festkörper.

Dieser wird in viel Ethanol gelöst, und die Lösung über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das auskristallisierte Chinon 9 wird abgenutscht, und die verbleibende Lösung vorsichtig eingengt, und wieder in den Kühlschrank gestellt. Auf diese Weise wird wiederholt 9 isoliert; das NMR-spektroskopisch als solches identifiziert wird.

Sobald im NMR-Spektrum auch Signale von 21 erscheinen, wird die Lösung nicht weiter eingengt, sondern mit jeweils geringen Mengen Wasser versetzt, und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und jeweils spektroskopisch dahingehend untersucht, ob die Substanz mit 9 verunreinigt ist, bzw. welches der beiden möglichen Isomeren erhalten wurden.

Das Filtrat wird nach dem Absaugen jeweils wieder mit einer geringen Menge Wasser versetzt, und wieder in den Kühlschrank gestellt. Auf diese Weise erhält man mehrere Fraktionen von 21, die einen unterschiedlichen Reinheitsgrad aufweisen, und unter Umständen nochmals durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt werden müssen.

Am Ende der fraktionierten Kristallisation verbleibt ein gelbes Öl, das sich NMR-spektroskopisch als 21 identifizieren läßt, das aber wahrscheinlich durch Verunreinigungen nicht mehr kristallisieren kann.

5.1. Darstellung von 10-Chlor-2,5,8-trioxa-decan 24

Ansatz:

<u>23:</u>	104,6g = 0,637 Mol
Thionylchlorid:	106g = 0,672 Mol

Darstellung:

In einem Schlenkkolben mit Tropftrichter, Thermometer und Hg-Überdruckventil legt man frisch destilliertes 23 vor. Die Apparatur wird bestickstofft und mit NaCl/Eis gekühlt. Im Stickstoffstrom beschickt man den Tropftrichter mit frisch destilliertem Thionylchlorid.

Unter Rühren gibt man tropfenweise Thionylchlorid zu, so daß eine Temperatur unter 10°C eingehalten wird. Dabei ist eine starke Gasentwicklung zu beobachten.

Nach Beendigung des Zutropfens wird zwei Stunden bei 30°C gerührt, wobei ebenfalls wieder starke Gasentwicklung zu beobachten ist.

Sodann wird zwölf Stunden am Wasserstrahlvakuum (Trockenrohr zwischengeschaltet) gerührt, und später auf bis zu 50°C erwärmt. Auf diese Weise wird der größte Teil des HCl und SO₂ entfernt, und das flüssige Reaktionsprodukt riecht nur noch leicht nach SO₂.

Das Produkt wird nun am Hochvakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert. Anfangs ist hierbei wieder mit starker Gasentwicklung zu rechnen (hauptsächlich SO₂). Bei einer Siedetemperatur von 55°C destilliert dann eine farblose Flüssigkeit über (Siedetemperatur der Ausgangsverbindung: 76°C).

Ausbeute:

65g = 61,2% d. Th.

5.2. Darstellung von 10-Mercapto-2,5,8-trioxa-decan 26

Ansatz:

24:	50g = 274 mmol
Thioharnstoff:	22,9g = 301 mmol
Ethanol (96%):	25 ml

Darstellung:

Obige Komponenten werden in einem Rundkolben zusammengegeben und über Nacht rückflußgekocht. Während der ersten Stunde löst sich der Thioharnstoff langsam auf, und es entsteht eine farblose, viskose Flüssigkeit.

Da beim Abkühlen das Alkylthiuroniumsalz nicht auskristallisiert, wird eine Woche in den Kühlschrank gestellt. Nachdem es auch dort nicht kristallisierte, wird ohne weitere Reinigung verseift.

Hierzu versetzt man mit einer Lösung aus 28g KOH in 100 ml Wasser und kocht über Nacht am Rückfluß. Damit das entstehende Merkaptan nicht mit Luftsauerstoff zum Disulfid oxidiert werden kann, wird ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet.

Zur Verminderung der Geruchsbelästigung wird der mercaptanhaltige Stickstoff durch eine Kaliumpermanganatlösung geleitet. An der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich dabei eine dünne, rötliche Schicht.

Nun wird die stark alkalische Lösung mit 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und so lange 2n HCl zugetropft, bis die Lösung leicht sauer ist.

Nun destilliert man den größten Teil des Wassers ab (unter Stickstoff). Dabei schlägt der Indikator immer wieder um, so daß von Zeit zu Zeit HCl zugegeben werden muß. Am Schluß bleibt eine gelbe Substanz mit viel kristallinem NH_4Cl und KCl übrig.

Die Salze werden abgenutscht und mit Methanol nachgewaschen. Nun wird am Hochvakuum weiter Wasser abgetrennt, worauf erneut

Salze kristallisieren. Diese werden wieder abgenutscht und mit Methanol gewaschen.

Nach dem Abtrennen des Methanols (ebenfalls unter Stickstoff) wird die verbliebene, gelbe Flüssigkeit am Hochvakuum unter Stickstoff über eine Vigreuxkolonne destilliert. Das Produkt siedet bei 63°C. Man erhält eine viskose, farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 31g = 62,8%

5.3. (2,5,8-Trioxa-decan-10-thio)- 5-n-decyl-2-methyl-
1,4-benzochinon 27

Ansatz:

5-n-Decyl-2-methyl-1,4-benzochinon: 9,2g = 35,11 mmol

26: 19,0g = 105 mmol

Chloroform: 25 ml

Darstellung:

Obiger Ansatz wird unter Stickstoff vier Tage rückflußgekocht. Nach dem Abtrennen vom Lösungsmittel verbleibt ein oranges Öl.

Dieses wird in 30 ml Ethanol gelöst und solange Wasser zugegeben, bis gerade noch keine Trübung auftritt.

Nach zweitägigem Stehen im Kühlschrank hat sich wieder ein Öl gebildet. Man gibt weitere 100 ml Wasser zu und stellt wieder 24 Stunden in den Kühlschrank.

Dann wird die überstehende merkaptanhaltige Lösung abdekantiert und der Vorgang mit dem Öl noch zweimal wiederholt.

Schließlich wird das Öl im Hochvakuum bei 70°C von weiteren, niedriger siedenden Komponenten befreit. Es verbleibt ein gelbes, sehr viskoses Öl.

Ausbeute: 11,3g = 73% d. Th.

6... Ethoxylierung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

Ansatz:

3:	30g = 0,1026 Mol
Ethylenoxid (10 Äquivalente):	49,7 ml = 1,026 Mol
NaOH (pulverisiert):	0,075g entsprechend Alkalizahl (1 mg NaOH/g Ethoxylat)
Toluol (Über Na absolutiert):	180g

Darstellung:

Die Lösung aus Chinon und NaOH in Toluol wurde in den Autoklavenbehälter eingewogen und in den Autoklaven eingeschraubt. Dann wurde der Inhalt dreimal mit sauerstofffreiem Stickstoff mit 5-6 bar belastet, und abwechselnd wieder entspannt.

Bei Normaldruck und unter RÜhren wurde der Heizmantel auf eine Temperatur von 150°C gebracht. Die Temperatur des Reaktionsgemisches erhöhte sich dabei auf 125°C.

Nach Erreichen der Endtemperatur wurde das N₂-Überdruckventil geschlossen.

Sodann wurde die entsprechende Menge Ethylenoxid in den Vorratsbehälter der Schleuse gefüllt, und diese unter einen Stickstoff-Überdruck von 6 bar gesetzt.

Zur Einleitung der Ethoxylierung wurden zunächst 7 ml EO in den Autoklaven gepreßt. Durch teilweises Verdampfen des EO stieg der Druck erwartungsgemäß an. Als nach ca. 30 Minuten der Druck immer noch konstant blieb, und damit auch noch keine Ethoxylierung stattgefunden haben konnte, wurden weitere 7 ml EO zugegeben. Nach Abwarten von weiteren 30 Minuten stellte sich jedoch immer noch keine Druckabnahme ein.

Nach, vom Beginn der Reaktion gerechnet, 2 Stunden war die Reaktion noch nicht angesprungen. Deshalb wurde die Temperatur des äußeren Heizkreislaufs auf 160°C erhöht. In der Reaktionsmischung stellte sich daraufhin eine Temperatur von 134°C ein.

Als nach 3 Stunden und 10 Minuten noch kein Druckabfall sichtbar war, wurde die Außentemperatur auf 180°C erhöht. Die Innentemperatur stieg auf 145°C an. Nach 4 Stunden stellte sich eine ganz leichte Druckabnahme ein, die sich aber nicht, wie bei Ethoxy-

lierungen üblich, nach einiger Zeit bei gleichzeitiger Temperaturzunahme beschleunigte, sondern während der ganzen folgenden Reaktionszeit bei ca. 0,2 bar/h konstant blieb.

Die Reaktion wurde insgesamt 15 Stunden bei 145°C durchgeführt, wobei sich in den letzten fünf Stunden die gesamte Menge EO in dem Autoklaven befand, ohne daß die angebotene Menge EO in deutlicher Weise für die Reaktion verbraucht wurde.

Bei einer gut funktionierenden Ethoxylierung hingegen, beträgt die Reaktionszeit 2-3 Stunden.

Deshalb wurde die Reaktion nach insgesamt 18 Stunden abgebrochen.

Die Auswaage des Reaktionsprodukts, nach Entfernung überschüssigen Ethylenoxids im Vakuum, ergab eine Gewichtszunahme von 10g. Von zehn angebotenen Äquivalenten EO wurden also zwei Äquivalente im Produkt wiedergefunden.

Zur Entfernung von Na^+ wurde die Lösung mit Ambosol (Mg_2SiO_4) behandelt. 0,5 bis 1% Ambosol werden hierzu in die Lösung eingerührt, und 30 Minuten bei 80° bis 100°C gerührt. Zum Schluß wird das Silicat abfiltriert.

Sodann wurde das Produkt am Rotavapor und an der Hochvakuumanlage vom Lösungsmittel abgetrennt. Es verblieb ein rotbraunes, zähflüssiges Öl.

Entfernung von Polyglykolen

Das Rohprodukt wurde in Ethyl-methyl-keton gelöst, und mit wäßrigem NaHCO_3 ausgeschüttelt. Danach finden sich die Polyglykole in der wäßrigen Phase wieder. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurde das Produkt wieder an der HV getrocknet.

7.1. Alkalisch katalysierte Umsetzungen von Epichlorhydrin mit 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon 3

7.1.1. Epichlorhydrin + NaOH (Katalysator)

Ansatz 1:

<u>3</u> :	3g = 10,27 mmol
NaOH:	0,41g in 2 ml H ₂ O
Epichlorhydrin:	0,95g = 0,81 ml

Darstellung:

In einem Rundkolben mit Tropftrichter wurde das Chinon mit der wäßrigen NaOH vorgelegt. Es bildete sich ein violetter, feuchter, lockerer Festkörper. Im Verlauf des Erwärmens bildete sich bei 70°C eine viskose, dunkelrote Flüssigkeit.

Bei 93°C (Ölbad) wurde unter Rühren Epichlorhydrin zugetropft. Nach ungefähr drei Minuten bildete sich ein viskoser Pfropfen, der sich bei weiterem Rühren wieder löste.

Nach 30 Minuten wurde festgestellt, daß rotbrauner Festkörper am Kolben haftete. Dieser wurde mit Toluol herausgelöst, und mit verdünnter NaOH ausgeschüttelt. Aus der in Toluol enthaltenen Komponente konnte jedoch nichts spektroskopisch indentifizierbares gewonnen werden.

Ansatz 2:

<u>3</u> :	2g = 6,85 mmol
Toluol:	33 ml
NaOH:	0,6g
Epichlorhydrin:	1,84g = 1,6 ml

Darstellung:

In einem Rundkolben mit Tropftrichter wurde die Lösung aus Chinon in Toluol vorgelegt, und das Epichlorhydrin zugegeben. In die auf ca. 100°C erwärmte Lösung wurde die in 50 ml H₂O gelöste NaOH getropft, und zwei Stunden bei ca. 90°C gerührt.

Es entstand eine hellbeige Suspension, die mit Toluol ausgeschüttelt wurde.

Die entstandene stabile Emulsion konnte durch Zugabe von NaCl gebrochen werden. Nach Abtrennung des Toluols wurde ein schwarzer Festkörper erhalten.

Dieser wurde in Ethanol gelöst, und mit verdünnter Essigsäure versetzt, worauf eine Farbänderung von rotbraun ins Gelbe stattfand.

Bei Zugabe von Petrolether trübte sich die Lösung. Nach einiger Zeit setzte sich eine geringe Menge gelber, sehr feinkristalliner Festkörper am Boden ab. Dieser wurde isoliert, und als Ausgangschinon identifiziert.

An der verbliebenen Mutterlauge scheiterten alle weiteren Kristallisationsversuche.

7.1.2. Epichlorhydrin + Triethylamin als Katalysator

Ansatz 1:

<u>3:</u>	10,27 mmol
Epichlorhydrin:	4,22g = 4ml = 51 mmol
Triethylamin:	0,033 ml in 1 ml Toluol (= 5%)
Toluol:	30 ml

Darstellung:

In 30 ml Toluol gelöstes Chinon wurde 1 ml Triethylaminlösung gegeben. Dann wurde auf 90°C erwärmt, und fünf Stunden gerührt.

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in ein Eis/NaCl-Bad gestellt, wobei diese sich mit sehr feinen, gelben Kristallen trübte. Sodann wurden 50 ml Petrolether zugegeben, zwei Tage stehen gelassen, und in eine Eis/Kochsalz-Mischung gestellt.

Der feinteilige Festkörper wurde abzentrifugiert, mit Petrolether und sehr wenig Toluol umkristallisiert, und filtriert.

Nach dem Trocknen verblieb eine geringe Menge gelben Pulvers, dessen Schmelzpunkt bei 96°C liegt.

Elementaranalyse, NMR und IR zeigen auf, daß es sich um Ausgangsprodukt handelte.

Ansatz 2:

Wie bei Ansatz 1, jedoch mit der doppelten Menge Triethylamin (10%)

Darstellung:

Die Lösung wurde 20 Stunden bei 60°C erwärmt. Dann wurden 50 ml verdünnter NaOH zugegeben, um eventuell vorhandenes

$$\text{R}-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$$
 zum Epoxid umzusetzen. Es bildete sich dabei ein rotvioletter Niederschlag, der wahrscheinlich das Natriumsalz des Eduktes darstellte.

Der Niederschlag wurde in Toluol eingerührt, und mit verdünnter Essigsäure versetzt, wobei er sich auflöste, und eine gelbbraune Lösung entstand. Diese wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase nach dem Abtrennen mit Na₂SO₄ getrocknet, eingeeengt, und in der Wärme mit Petrolether versetzt.

Nach dem Abkühlen wurde im Eisbad abgekühlt, wobei, wie sich herausstellte, wieder eine geringe Menge Ausgangsprodukt auskristallisierte.

Ansatz 3:

Umsetzung mit Triethylamin in äquimolarer Menge

<u>3:</u>	3,4 mMol in 30 ml Toluol
Epichlorhydrin:	1,335 ml = 17 mMol
Triethylamin:	0,34 g = 0,473 ml = 3,4 mMol in 20 ml Toluol

Darstellung:

In einem Rundkolben wurde die Chinonlösung und das Epichlorhydrin zusammengegeben, und unter Rühren durch einen Tropftrichter die Triethylaminlösung während 90 Minuten zugetropft. Dabei erfolgte ein Farbwechsel von gelb zu violett.

Anschließend wurde vier Stunden bei 70°C gerührt. Das überschüssige Amin wurde dann mit 2n H₂SO₄ neutralisiert. Sodann wurde mit Wasser ausgeschüttelt, worauf sich eine Emulsion bildete, die mit NaCl gebrochen werden konnte.

Aus der organischen Phase wurde nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ das Lösungsmittel abgetrennt, worauf ein braunes Öl zurückblieb.

Kristallisationsversuche mit Ethanol, Petrolether, THF, Toluol/Petrolether blieben erfolglos.

Ebenso scheiterte die Reduktion zum Hydrochinon mit SO₂ in Ethanol/Wasser und in Ethanol/THF. In beiden Fällen bildete sich wieder ein braunes Öl, an dem alle Kristallisationsversuche scheiterten. Das Öl zeigte in beiden Fällen nach Zugabe von NaOH Emulgatoreigenschaften, was jedoch auch bei der Behandlung von Ausgangschinon mit NaOH zu beobachten wäre, da sich durch die Bildung des Natriumsalzes an der Hydroxylgruppe ein ionogenes Tensid bildet.

7. 1. 3. Umsetzung von 2-n-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon mit Epichlorhydrin und Pyridin (Katalysator und Lösungsmittel)

Ansatz:

<u>3</u> :	1g = 3,4 mMol
Epichlorhydrin:	1,3 ml = 17 mMol
Pyridin:	50 ml

Darstellung:

Obige Komponenten wurden zusammengegeben, wobei sich eine violette Farbe bildete.

Die Lösung wurde für eine Stunde auf 90°C erwärmt, währenddessen sich die Farbe der Lösung ins Braune verdunkelte.

Nach dem Erkalten wurde im Eisbad gekühlt. Am Kolbenboden bildete sich ein rotbrauner Festkörper aus (a), der abfiltriert wurde.

Von der verbliebenen Lösung wurde das Lösungsmittel abgetrennt (sehr schwierig, da intensives Schäumen), worauf ein schwarzer Festkörper verblieb. Dieser wurde in heißem Toluol gelöst, und

der Lösung nach dem Abkühlen auf ca. 60°C heißer Petrolether zugegeben. Über Nacht kristallisierte ein schwarzer Festkörper aus. Dieser wurde abgenutscht und getrocknet.

Ausbeute: 0,81 g

Sodann wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei feine, braune Kristalle erhalten wurden:

m.p.: Ab 198°C zunehmende Schwarzfärbung, bei 260°C war die Substanz noch nicht geschmolzen.

IR : Bei 1620 und 1640 cm^{-1} liegen zwei Banden, die auf ein Chinonsystem hindeuten. Zwischen 3600 und 3200 cm^{-1} liegt jedoch eine breite OH-Bande, die nicht interpretiert werden konnte.

Eigenschaften:

- a) Die Substanz ist in Wasser nur schwer löslich, die Löslichkeit steigt nach dem Erwärmen nach Zugabe einiger Tropfen 2N NaOH , worauf sich auch eine gute Schaumbildung beim Schütteln zeigt.
- b) In ethanolischer Lösung (rot) hellt sich die Farbe bei der Behandlung mit SO_2 auf, aus der Lösung konnte jedoch nichts spektroskopisch verwertbares gewonnen werden (dunkles Öl).

Der zuerst erhaltene Festkörper (a) zeigte die gleichen Eigenschaften, d. h. die Farbe hellte sich mit SO_2 auf, und nach Zugabe von NaOH bildete sich Schaum. Sauberes Produkt konnte jedoch auch in diesem Fall nicht erhalten werden.

Die beobachteten Eigenschaften lassen die Mutmaßung zu, daß im erhaltenen Substanzgemisch das Salz aus dem Amin und dem Ausgangschinon enthalten war, weil:

- 1) Die Farbe der Lösung sich im alkalischen Milieu ins Rotbraune verdunkelte (das Anion von Hydroxychinonen ruft typischerweise rotbraune bis rotviolette Farbtönungen hervor).
- 2) Bei Zugabe von NaOH stellt sich Schaumbildung ein: Hinweis auf ein ionisches Tensid.
- 3) Die ethanolische Lösung hellt sich bei Behandlung mit SO_2 auf: Hinweis auf noch vorhandene Chinonstruktur.

7.2. Säurekatalysierte Umsetzung von Epichlorhydrin mit
2-Dodecyl-5-hydroxy-1,4-benzochinon

Ansatz:

<u>3</u> :	3g = 10,3 mmol
Epichlorhydrin (in 10 ml THF):	1,56 ml = 20,5 mmol
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$:	0,047 g
Hydrochinon:	0,0012 g

Darstellung:

In einem Rundkolben wurde die Lösung aus THF, Hydrochinon, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Chinon 3 vorgelegt, zum Rückfluß erhitzt, und innerhalb von drei Stunden die Epichlorhydrin-Lösung zuge-
tropft. Dabei färbte sich die Lösung etwas dunkler.
Danach wurde noch 20 Stunden unter Rückflußkochen weitergerührt.

Anschließend wurde durch Vakuumdestillation das Lösungsmittel
und Epichlorhydrin abgetrennt, wobei ein roter Festkörper zu-
rückblieb.

Nach Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether wurde 2,1g gelbes
Pulver erhalten, das sich nach spektroskopischer Untersuchung
als Ausgangsprodukt erwies. Aus der Restlösung konnte nichts
verwertbares mehr isoliert werden.

F: Literaturverzeichnis

- (1): N. Schall, Diplomarbeit, Inst. f. anorg. Chemie der Universität München, (1981)
- (2): A. R. L. Dohme, H.H. Cox, E. Miller, Am. Soc., 48 1961 (1926)
- (3): D. Kästner, Beiträge zur Kenntnis der Fries'schen Umlagerung, Inaugural Diss. zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophie, Fakultät der Philipps-Univers. Marburg, vorgelegt am 19. Okt. 1935
- (4): Organikum, 731 (1977)
- (5): H.H. Teuber, G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802, (1955)
- (6): H. Zimmer, D. C. Lankin, S. W. Horgan, Chem. Rev. 71 229, (1971)
- (7): Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 7/3a, 29
- (8): Saul Patai, The chemistry of the quinoid Compounds
a) Part I 579 (1974)
b) Part II 882 (1974)
- (9): J. M. Snell, A. Weißberger, J. am. chem. Soc., 61, 450 (1939)
- (10): T. Posner, Ann. Chem. 336, 85 (1904)
- (11): O. Dimroth, L. Kraft, K. Aichinger, Ann. Chem. 545, 124, (1940)
- (12): E. Gebauer-Fuellneg, H. Jarsch, Am. Soc. 52, 2451 (1930)
- (13): A. Blackhall, R. H. Thomson, J. Chem. Soc. 1138 (1953)
1082 (1981)
- (14): P. Karrer, M. Dutta, Helv. 31, 2080 (1948)
- (15): V. Georgian, L.:. Skaletzky, J. Org. Chem. 29, 41 (1964)
- (16): M. Gates, Am. Soc., 72, 228 (1950)
- (17): W. Riedl, E. Leucht, Chem. Ber., 91, 2784 (1958)
- (18): G. Wegner, T. F. Keyes III, N. Nakabayashi, H. G. Cassidy, J. Org. Chem. 34, 2822 (1969) .
- (19): J. M. Bruce, P. Knowles, Soc (C), 1627 (1966)
- (20): J. Buben, J. Pospisil, Collect, czech. chem. Commun., 34, 1991 (1969)

- (21): H. Hasan, E. Stedman, J. Chem. Soc. London, 2112, 2122 (1931)
- (22): M. Asano, Z. Hase, J. pharm. Soc. Japan, 60, 650 (1940)
- (23): E. Souroulidis, Diplomarbeit, Inst. f. anorg. Chemie der Universität München, (1983)
- (24): E. C. Armstrong, R. L. Bent, A. Loria, J. R. Thirtle, A. Weißberger, J. Am. Chem. Soc., 82, 1928 (1960)
- (25): E. C. Armstrong u. a., J. Am. Chem. Soc., 82, 1933 (1960)
- (26): Beilstein, Drittes Ergänzungswerk, Band III, vierter Teil, 3438
- (27): A. H. Cook, I. M. Heilborn, F. B. Lewis, J. Chem. Soc. London, 659, 661 (1942)
- (28): Fortgeschrittenenpraktikum K. H. Renoth (1983)
- (29): Houben-Weyl- Methoden der org. Chemie, 6/3, 447 (1965)
- (30): K. Burger, Z. analyt. Chemie, 196, 251 (1963)
- (31): L. A. Schukina, J. Gen. Chem. USSR, 22, 668 (1952)
- (32): H. Musso, D. Bormann, Chem. Ber. 98, 2774 (1965)
- (33): H. Kwart, A. L. Goodman, Am. Soc., 82, 1947 (1960)
- (34): R. F. Bridger, R. R. Russel, J. org. Chem. 25, 863 (1960)
- (35): E. Fourneau, I. Ribas, Bl. (4), 39, 699 (1926)
- (36): E. R. Marle, Soc. 101, 301 (1912)
- (38): J. Jendrichowsky, A. Rybar, Collect. Czech. Chem. Commun. 43(2) 1100-7 (1978)
- (39): Cassella-Farbwerke, Patentschrift 1518642, Anmeldetag 3.4.65, Ausgabetag 24. 7. 75
- (40): M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (1976)
- (41): H. D. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung (1975)
- (42): Organikum, Autorenkollektiv, 122 (1977)
- (43): Organikum, 263 (1977)
- (44): A. J. Speziale, Org. Syntheses, Col. Vol. IV, 401 (1963)
- (45): H. L. Greenwald, G. L. Brown, M.N. Fineman, Analyt. Chemistry, 28, 1693 (1956)

- (46): W. C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 5, 249 (1954)
- (47): K. Shinoda, Colloidal Surfactants, 9
- (48): J. Traube, In Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. V, Teil 2, 1337-70 (1912)
- (49): Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 3/1, 468-471 (1958)
- (50): P. Brunner, Dissertation, München 1977

- (51): K. Shinoda, Colloidal Surfactants, 6
- (52): G. Dischinger, Dissertation, München 1983
- (53): A. Weiß, Chemistry and Industry, 382 (1980)

Lebenslauf

9. Juni 1953	geboren in Freising
1959 - 1965	Besuch der Volksschule in München
1965 - 1969	Besuch der Realschule, kaufmännischer Zweig. Abschluß: Mittlere Reife
1969 - 1970	Besuch der Übertrittsklasse zum Übertritt auf das math. naturwiss. Gymnasium
1970 - 1973	Besuch des math. naturwiss. Zweiges des Wittelsbacher Gymnasiums
Juni 1973	Reifeprüfung
Oktober 1975	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig- Maximilians-Universität München
Mai 1978	Diplom-Vorprüfung
Mai 1980	Diplom-Hauptprüfung
Juli 1980 bis März 1981	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München, unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß
April 1981 bis März 1984	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß
April 1981 bis März 1984	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

